7 Experimentelle Verfahren in der optischen Spektroskopie

7.1 Verfahren mit thermischen Strahlern

Mit thermischen Strahlungsquellen arbeiten sowohl die mit Monochromatoren ausgerüsteten dispersiven Spektralphotometer als auch die Fourier-Geräte, die die Absorption in einem großen Frequenzbereich erfassen können. Die Strahler sollen eine möglichst "weiße" Lichtquelle darstellen, d.h. über eine möglichst homogene Verteilung der Strahlungsintensitäten im untersuchten Spektralbereich verfügen. Die besten erreichbaren Bedingungen bieten die sogenannten "schwarzen" Strahler, vgl. Kapitel 2.4. Infrarot-Brenner haben Temperaturen zwischen 500 K und 1800 K. Der Nernst-Stift (*Nernst glower*) ist ein Keramikröhrchen aus Yttrium- und Zirkoniumoxid, das bei ca. 1800 K das Spektrum eines "schwarzen Strahlers" liefert. Er benötigt eine Vorheizung, weil er bei Raumtemperatur keine ausreichende Leitfähigkeit hat, und hat eine geringe Brenndauer. Der Globar (*glow bar*, *engl.* Leucht-Stab) ist ein Stab aus Siliciumcarbid (SiC) leitet bei Raumtemperatur und ergibt Spektrum eines "schwarzen Strahlers" bei 1400 K. Bei 500 K liegt das Maximum der Emission bei λ = 5 µm. Auch Nickel-Chrom-Glühfäden werden verwendet. Es ist jedoch unvermeidbar (vgl. Kapitel 2.4), dass sich im mittleren IR-Bereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} die Strahlungsenergie um etwa drei Größenordnungen verringert. Für das ferne Infrarot werden unterhalb 100 cm^{-1} Quecksilber-Hochdrucklampen eingesetzt. Sowohl das Plasma in den Kolben als auch die rot glühenden Silikatkolben strahlen. Im nahen Infrarot und im visuellen Bereich verwendet man Halogenlampen mit einem Glühfaden aus Wolfram (engl. *tungsten*). Für den UV-Bereich werden Deuteriumlampen verwendet.

Gasförmige, flüssige und dünne feste Proben können durchstrahlt werden. Pulvermaterial wird zu dünnen Blättchen gepresst, wobei Alkalihalogenid-Pulver als IR-durchlässiges Bindemittel eingesetzt werden kann. Dicke Festkörper-Proben mit zu geringer Durchlässigkeit werden in Reflexion oder Streuung gemessen. Für raue Oberflächen kann in einem Remissionsmesseinsatz mit Photometerkugel Mess- und Vergleichsprobe mit Licht alternierend bestrahlt werden, wobei durch die Kugelgeometrie möglichst viel Streulicht auf den Detektor reflektiert wird. Für glatte Oberflächen kann ein ATR-Einsatz (*attenuated total reflectance*) verwendet werden, der das geringe Eindringen eines sich in einem IR-durchlässigen Medium mit einer relativ großen Brechzahl an den Wänden total reflektierten Lichtstrahls in das benachbarte (zu untersuchende) Medium ausnutzt.

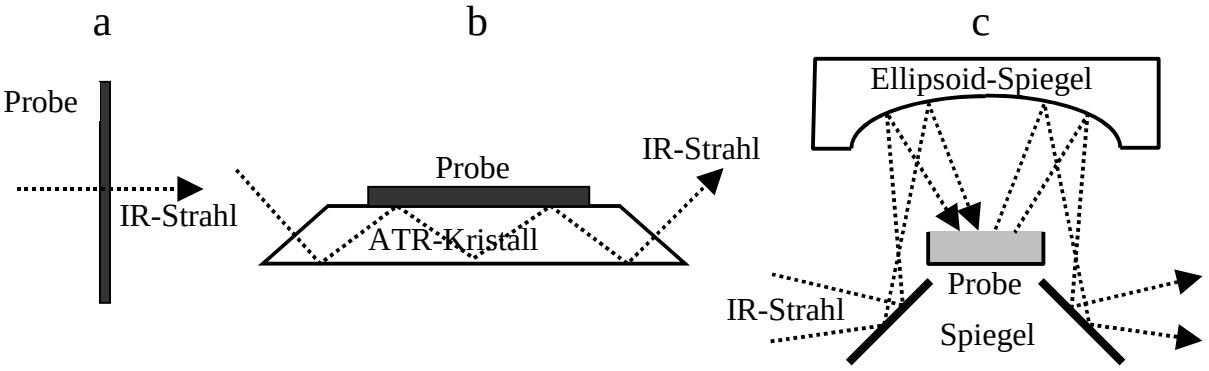


Abb. 7.1 Anordnung der Probe für Durchstrahlung (a), ATR (b) und diffuse Reflexion (c).

Die Zeitauflösung (obere Grenzfrequenz) der Detektoren muss größer als die Abtastrate der Messanordnung sein. Wie wir im Weiteren sehen werden, entspricht die Abtastrate bei dispersiven Zweistrahlspektralphotometern der Rotationsfrequenz des Spiegels und beim Fourier-Gerät dem reziproken Zeitabstand zwischen zwei Messschritten, die der Analog-Digital-Konverter bei der Verschiebung des Spiegels registriert. Thermische Strahlungsdetektoren erreichen Abtastraten zwischen 10 und 1000 Hz. Eine geringe zeitliche Auflösung ergibt sich, wenn die Fokussierung des IR-Lichts (mittels KBr-Linse) auf ein Vakuum-Thermoelement (*thermocouples*) erfolgt. Ebenfalls bis maximal 100 Hz arbeiten Golay-Zellen, bei denen die durch Ausdehnung eines Edelgases verursachte Biegung eines Spiegels über Abbildung eines Strichgitters nachgewiesen wird. Bolometer (grch., Strahlungsmesser) nutzen seit mehr als hundert Jahren den Effekt, dass der elektrische Widerstand von Materialien temperaturabhängig ist. Moderne Bolometer verwenden Halbleiter, z. B. kleine Helium-gekühlte Siliziumkristalle und erreichen damit sowohl Grenzfrequenzen im kHz-Bereich als auch ein geringes thermisches Rauschen des Detektors im Vergleich zum Rauschen der Lichtquelle. Pyroelektrische Detektoren, z. B. deuteriertes Triglycinsulfat (DTGS), nutzen die starke Temperaturabhängigkeit der Polarisation knapp unterhalb ihrer Curie-Temperatur und erreichen hohe Grenzfrequenzen allerdings mit reziprok abnehmender Empfindlichkeit. Als Quanten-Detektoren werden Halbleitermaterialien bezeichnet, bei denen Lichtquanten die Elektronen aus dem Valenzband in das Leitfähigkeitsband anheben (Photovoltaik). Die verschiedenen Detektoren arbeiten optimal in einem begrenzten Bereich des Lichtspektrums. Im UV/VIS-Bereich werden auch Photovervielfacher (*photomultiplyer tubes*, PMT) als Strahlungsdetektor verwendet. Dieser Bereich profitiert gegenwärtig von der Entwicklung der digitalen Photographie: Lineare Anordnungen von Photodioden mit einem Diodenabstand von etwa 100 µm (*photo diode array,* PDA) messen hinter dem dispersiven Teil (Gitter) das Licht verschiedener Wellenlängen gleichzeitig und erreichen damit einen wesentlichen Empfindlichkeitsgewinn gegenüber der Einzelmessung mit PMT. Bei den CCD's (*charge coupled device*) wird die einfallend Lichtenergie als Ladung in einem Metall-Oxid-Halbleiter (MOS) als Ladung gespeichert. Die gespeicherte Ladung wird durch das Halbleiter-Bauelement verstärkt und elektronisch nachgewiesen.

7.1.1 Dispersive Zweistrahl- Spektralphotometer

Bis zur Etablierung der Fourier-Spektroskopie um das Jahr 1980 wurden im gesamten optischen Spektralbereich dispersive Spektrometer verwendet. Jetzt werden sie nur noch im UV/VIS-Bereich eingesetzt. *Zwei*-kanalige Verfahren bilden einerseits unmittelbar das Differenzspektrum einer Probe zu einem Vergleichsmaterial (z. B. dem Lösungsmittel bei flüssigen Proben) und machen andererseits das aufgezeichnete Spektrum unabhängig von einigen apparativen Störungen, z. B. den Schwankungen der Verstärkung in elektronischen Bauteilen.
Im Zweistrahl-Wechsellicht-Verfahren werden durch einen z. B. mit 10 Hz rotierenden Segmentspiegel alternierend der Messstrahl und der Vergleichsstrahl auf den Monochromator geleitet. Hinter dem Detektor erfolgt eine schmalbandige Niederfrequenz-Verstärkung (z. B. 10±1 Hz) und phasenempfindliche Gleichrichtung (*phase sensitive detection*, PSD, *lock-in amplifier*) mit der Referenzspannungsquelle, die auch über einen Synchron-Motor den Spiegel dreht. Der Ausgang des Gleichrichters steuert die Kammblende, die mit der Anzeige der Durchlässigkeit der Probe gekoppelt ist. Die Anzeige der Wellenlängenskala ist mit der Stellung des Monochromators gekoppelt. Kopplungen erfolgten früher mechanisch und werden jetzt mit elektronischen Schaltungen realisiert.

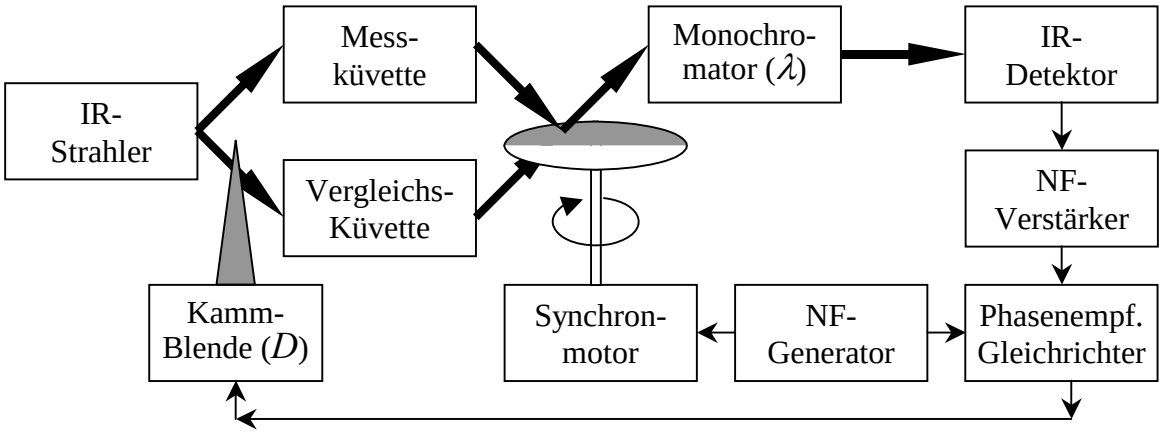


Abb. 7.2 Prinzip eines dispersiven automatisch abgleichenden Zweistrahl-Spektralphotometers.

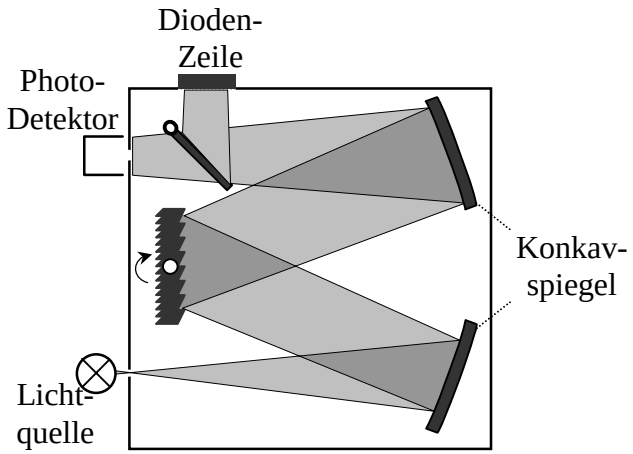


Abb. 7.3 Monochromator mit umschaltbarem Gitter und Ausgang für Dioden-Zeile.

Monochromatoren stellen das dispersive Element eines Spektrometers dar. Sie bilden das Licht eines kleinen Frequenzbereichs vom Eingangsspalt auf den Ausgangsspalt ab (*slit width* 10 µm bis 1 mm, größer bei Zeilen-Detektoren). Das außerhalb dieses Bereichs liegende Licht geht verloren. Der Frequenzbereich wird durch mechanische Änderung des Winkels eines Prisma oder Gitters verschoben. Kriterien für Leistungsfähigkeit des Monochromators sind Durchlässigkeit bzw. Lichtstärke einerseits und das Auflösungsvermögen andererseits. Glas und Quarz sind für IR undurchlässig (Quarz im NIR durchsichtig). Deshalb werden Alkali-Halogenid-Einkristalle als Material für Prismen und Linsen verwendet. Je weiter dieses Material in den infraroten Frequenzbereich hinein durchlässig ist, um so geringer ist das Auflösungsvermögen: LiF hat hohe Dispersion, ist aber nur bis 1800 cm^{-1} durchlässig. CsJ ist bis 200 cm^{-1} durchlässig, hat aber eine wesentlich geringere Dispersion. Nach anfänglicher Verwendung von Alkali-Halogenid-Einkristal-Prismen werden seit etwa 1960 Beugungsgitter (*diffraction grating*) auf einer ebenen oder konkaven (meist reflektierenden) Fläche als dispersive Elemente eingesetzt. Sie haben ein hohes Auflösungsvermögen, aber eine verringerte Lichtstärke durch Verteilung der Intensität auf mehrere Ordnungen. Um das Auflösungsvermögen zu optimieren, bemüht man sich, den Strichabstand etwa gleich der Wellenlänge zu machen und verwendet mehrere umschaltbare Gitter in einem Spektrometer. Höhere Ordnungen der Beugung ergeben höhere Auflösung aber geringere Intensität und geringeres Frequenzintervall. Zur Konzentration der Intensität auf möglichst wenige Ordnungen gibt man den Gitterfurchen (*grooves*) bestimmte Einfallswinkel (Glanzwinkel, *blaze angle*). In einem Monochromator können zwei Gitter nacheinander oder ein Gitter mehrfach unter Einsatz eines Spiegels verwendet werden.

7.1.2 Fourier-Spektrometer

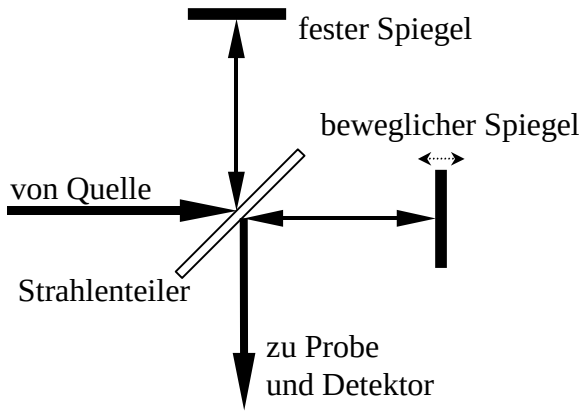


Abb. 7.4 Michelson-Interferometer

Optische FT-Spektrometer verzichten auf Monochromatoren und verwenden Interferometer, meist ein Michelson-Interferometer mit einem beweglichen Spiegel (1–30 mm s^{-1}). Die Information liegt in einem Zeitbereich an, der durch schrittweise Aufnahme des Signals bei ganzzahligen Vielfachen einer ausgewählten Differenz der optischen Weglänge entsteht. Dieses Signal im Zeitbereich muss durch Fourier-Transformation in den Frequenzbereich überführt werden, was in der Anfangszeit der Fourier-Spektroskopie um 1970 noch ein Nachteil war. Die wesentlichsten Vorteile gegenüber dispersiven Spektrometern sind erstens die durch den Wegfall eines engen Eintrittsspaltes bedingte größere Öffnung (maximale Blende, *aperture stop*, AS) und damit eine um zwei Größenordnungen höhere Intensität des einfallenden Lichtes. Der zweite und gewichtigste Vorteil gegenüber einem gewöhnlichen Monochromator (ohne Zeilendetektor) ergibt sich aus dem Sachverhalt, dass die Lichtintensität im gesamten Frequenzbereich ständig vom Empfänger verarbeitet wird, während im Monochromator nur ein durch die Auflösung $\Delta\nu$ (Frequenzabstand gerade noch trennbarer Signale) vorgegebener enger Frequenzbereich detektiert wird. Diese sogenannte Multiplex-Vorteil (*multiplex advantage*) verbessert in einem gleichzeitig detektierten Spektralbereich $\nu_{\mathrm{Max}} - \nu_{\mathrm{Min}}$ das Signal/Rausch-Verhältnis (*signal-to-noise ratio*) um die Wurzel aus M, wobei M durch $\nu_{\mathrm{Max}} - \nu_{\mathrm{Min}} = M\,\Delta\nu$ definiert ist. Ein dritter Vorteil ist die hohe Genauigkeit der Frequenzkalibrierung beim Einsatz eines Hilfslasers (meist Helium-Neon-Laser rot strahlend bei 633 nm). Der durch das Interferometer laufende Laserstrahl erzeugt in einem separaten Nachweiskanal bei Zeitlinearer Verschiebung des Spiegels eine reine Sinusfunktion, deren Nullstellen als Auslöser (*trigger*) für den Analog-Digital-Konverter im Signalkanal verwendet werden. Ein zweiter phasenverschobener Detektor und mit Nachweiskanal erlaubt eine Quadraturdetektion, wobei Vorlauf und Rücklauf des Spiegels unterschieden werden können. Das wiederum erlaubt eine genaue Zuordnung der (bei Nullstellen-Durchgang) aufgenommenen Signale zu positiven und negativen Differenzweglängen bei einem mehrfachen hin und zurück Fahren des Spiegels für eine Signalakkumulation.

Die Intensität (Energiedichte) einer Strahlung ist proportional dem Quadrat der elektrischen Feldstärke. In Kapitel 2, G (2.01), war gezeigt worden, dass die elektrische Feldstärke durch eine Funktion in der Form von

$$E = A\cos(k_x x - 2\pi\nu t), \tag{7.01}$$

beschreiben lässt, wobei x die Ausbreitungsrichtung darstellt. Für die Wellenzahl gilt $k_x = 2\pi/\lambda$. Betrachten wir nun, mit welcher Frequenz sich ein Interferenzmaximum verschiebt, wenn durch Verschiebung des Spiegels mit der Geschwindigkeit v sich die optische Wegdifferenz der beiden Strahlen (die über beweglichen Spiegel und unbeweglichen Spiegel reflektiert wurden) um $\Delta x = 2vt$ ändert. Eine Überlagerung der Feldstärken beider Strahlen gibt bei gleicher Amplitude A eine Addition der Funktionen

$$\cos(k_x x - 2\pi\nu t) + \cos(k_x[x + \Delta x] - 2\pi\nu t). \tag{7.02}$$

Bei der Bildung des Quadrates der Feldstärke erhalten wir dann

$$\cos^2(k_x x - 2\pi\nu t) + \cos^2(k_x[x + \Delta x] - 2\pi\nu t) + 2\cos(k_x x - 2\pi\nu t)\cos(k_x[x + \Delta x] - 2\pi\nu t). \quad (7.03)$$

Für den letzten Term gilt das Additionstheorem $2\cos(\alpha)\cos(\beta) = \cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta)$. Damit erhalten wir in der Summe

$$\cos^2(k_x x - 2\pi\nu t) + \cos^2(k_x[x + \Delta x] - 2\pi\nu t) + \cos(k_x[2x + \Delta x] - 4\pi\nu t) + \cos(k_x[-\Delta x]) \quad (7.04)$$

die ersten drei Summanden als Funktionen von ν, die über eine oder über sehr viele optische Schwingungsperioden gemittelt den Zahlenwert eins ergeben. Für den letzten Summanden $\cos(k_x[-\Delta x])$ kann $\cos(k_x 2v t)$ geschrieben werden. Das beschreibt die mit der Wellenzahl multiplizierte Phasendifferenz, die sich mit der Geschwindigkeit $2v$ ausbreitet. Diese Phasengeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit der Ausbreitung des Maximums der beiden interferierenden Wellenzüge. Die Phasengeschwindigkeit des Lichts im Vakuum ist jedoch c_0. Damit reduziert sich die Frequenz einer beobachteten Schwingung um den Faktor $2v/c_0$, für $v = 15$ mm s^{-1} also etwa um den Faktor 10^{-10}. Die oben genannte Helium-Neon-Laser-Frequenz von $4{,}74 \times 10^{14}$ Hz reduziert sich bei einer Spiegelgeschwindigkeit von 15 mm s^{-1} in der optischen Beobachtung im Interferogramm auf 47,4 kHz. Alle Frequenzen des Infrarots werden damit durch das Interferometer in den unterhalb dieser Frequenz liegenden und elektronisch gut zugänglichen Niederfrequenzbereich transformiert. Außerdem stellen die Nulldurchgänge des Interferogramms des Laserstrahls eine genügend schnelle Triggerung für den gesamten Infrarotbereich zur Verfügung.

Das nach Harry Nyquist benannte Sampling-Theorem macht die Aussage, dass man zur eindeutigen Identifizierung einer Cosinus-Funktion mindestens zwei Messpunkte pro Schwingungsperiode verwenden muss. Für die Dauer der Aufnahme eines Messwertes (*dwell time*) τ gilt damit $\tau < 1/(2\nu)$ oder mit anderen Worten, die Abtast-Rate (*sampling rate*) muss mindestens das zweifache der zu identifizierenden Schwingungsfrequenz betragen. Ist die Abtastrate genau das zweifache oder kleiner, entstehen nach der Fourier-Transformation Spiegelfrequenzen (*mirror symmetric replicates, alias*). Diese werden an den Grenzen des eindeutig zugeordneten Spektralbereichs von $1/(2\tau)$ von außen in das Spektrum hineingespiegelt. Ist die Abtastrate wesentlich größer als die zweifache Frequenz des abgetasteten Signals, bringt das bei unverrauschten Signalen keinen Gewinn. Dieses sogenannte *oversampling* erleichtert jedoch die Zuordnung von Signalen, denen Rauschen überlagert ist.

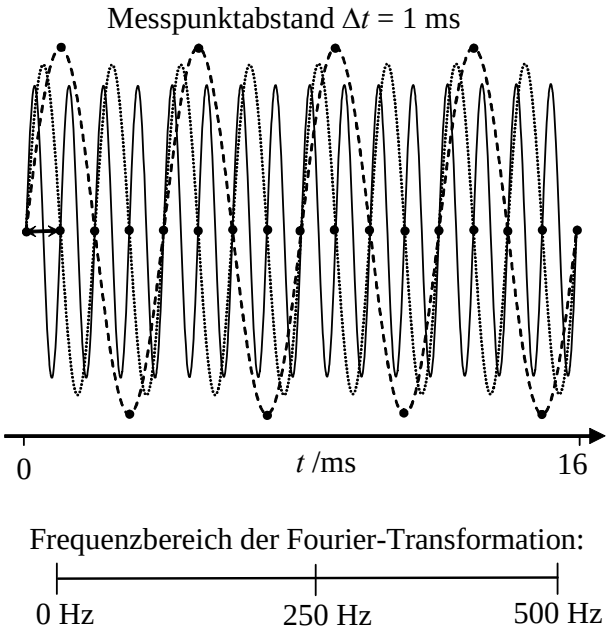


Abb. 7.5 Messwerterfassung im Abstand von 1 ms. Die gestrichelte Linie mit einer Frequenz von 250 Hz enthält 4 Messpunkte pro Periode (zweifaches *oversampling*). Die gepunktete 500-Hz-Linie enthält gerade die Zahl von 2 Messpunkten pro Periode und würde nach der Fourier-Transformation an beiden Rändern des Messbereichs von 0 bis 500 Hz erscheinen, da sie von der Frequenz 0 Hz (alle Punkte gehen durch eine Gerade) nicht unterscheidbar ist. Die 1-kHz-Linie enthält nur einen Messpunkt pro Periode und würde in beide Ränder des Messbereichs hineingespiegelt.

Das Interferogramm (Intensität als Funktion der Differenzweglänge) einer Probe stellt jedoch im Gegensatz zum Interferogramm des Laserstrahls keine Cosinus-Funktion dar. Die Fourier-Transformierte der Cosinus-Funktion ist eine Delta-Funktion (unendlich schmal und unendlich hoch, Integral über die Funktion ist eins). Auch die Überlagerung zweier reiner Frequenzen, die im Interferogramm eine Schwebung ergibt, hat keine praktische Bedeutung. Die experimentell beobachtbaren Spektren mit endlichen Linienbreiten erzeugen Interferogramme, die sich als gedämpfte Cosinus-Funktionen beschreiben lassen, siehe Abb. 7.6.

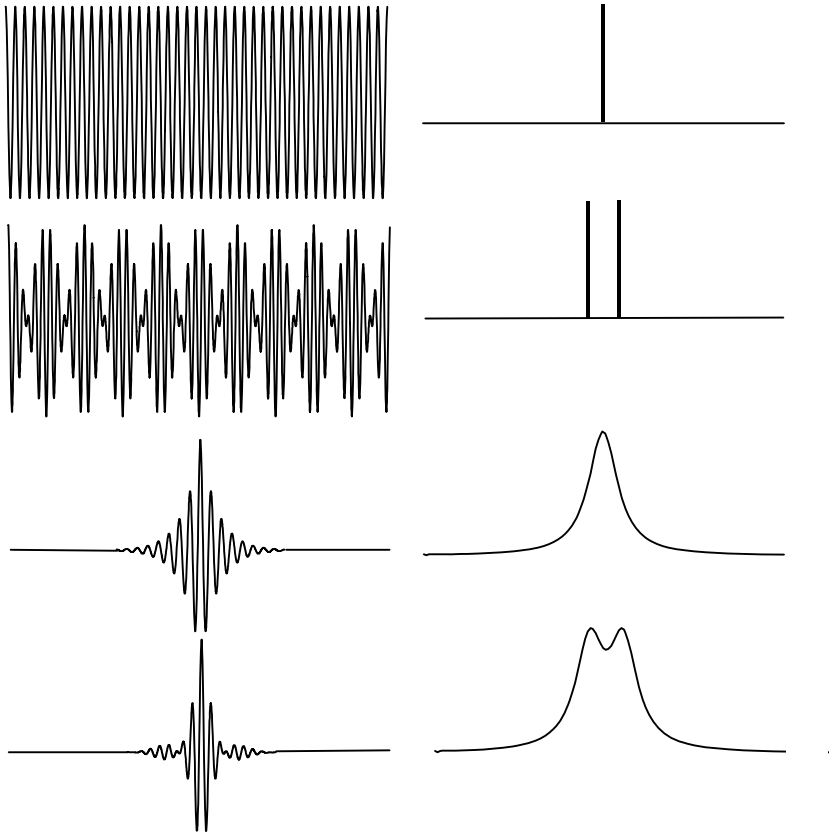


Abb. 7.6 Interferogramme (links) und Spektren (rechts). Die beiden oberen Kurven stellen reine Cosinus-Funktionen (die rechts und links unendlich fortzusetzen sind) und ihre Fourier-Tranformierten (Delta-Funktionen) dar. Dabei haben die zwei Frequenzen der zweiten Kurve eine Abweichung von ±10 % von der Frequenz der ersten Kurve. Die beiden unteren Kurven sind realen Interferogrammen und Absorptionskurven ähnlich. Ihre mittleren Frequenzen sind analog zu denen der oberen Kurven. Die Interferogramme fallen symmetrisch zur Differenzwellenlänge null ab

7.1.3 Einschub über Lumineszenz, Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Abgesehen von Lasern unterscheidet man Temperaturstrahler und Lumineszenzstrahler. Letztere emittieren Licht nach einer Energieaufnahme, die durch Aufnahme eines meist größeren Energiequants als das später abgestrahlte (und nicht durch Aufheizen) stattgefunden hat. Es gibt Photolumineszenz, Elektrolumineszenz (durch Injektion oder Elektronenstoß oder Feldionisation), Kathodenlumineszenz (Bildröhre), Chemolumineszenz, Biolumineszenz u. a. m. Fluoreszenz (zuerst von George Gabriel Stokes am Flussspat CaF_2 beobachtet) und Phosphoreszenz (im Dunkeln schwach leuchtender Phosphor zeigt diese Erscheinung aufgrund von Gitterstörstellen) teilen die Lumineszenzerscheinungen in schnell ($< 10^{-8}$ s) und langsam abklingende Erscheinungen ein. Man kann die Aufteilung auch nach mono-molekularen und bi-molekularen Erscheinungen oder, entsprechend dem Abklingen der Intensität, nach einer Exponentialfunktion und Hyperbelfunktion vornehmen. Eine scharfe Grenze zwischen beiden Bezeichnungen gibt es nicht, deshalb wurde vergeblich empfohlen, im optischen Bereich nur von Lumineszenz zu sprechen. Im Röntgen-Bereich spricht man hingegen nur von Fluoreszenz.

7.2 Laser

Laser (*light amplification by stimulated emission of radiation*) gibt es seit 1960, als Theodore Harold Maiman 1960 erstmals einen Rubinlaser, der tiefrotes Licht ausstrahlt, technisch realisierte. Heute arbeiten Laser in den Spektralbereichen Ultraviolett, Sichtbar, Infrarot und darüber hinaus bis 3mm im Mikrowellenbereich, in dem schon einige Jahre vor dem ersten Laser sogenannte Maser gebaut wurden. Laser erzeugen kontinuierliche Leistungen zwischen µW und 100 kW, Impulsleistungen gehen bis TW. Fokussierung des Strahls auf 10 μm^2 erzeugt bei einem 100 W - cw (*continuous wave*)-Laser eine Strahlungsdichte von 10 TW m^{-2}.

Ein Laser als spektroskopische Strahlungsquelle hat im Vergleich zu thermischen Strahlern eine wesentlich höhere (monochromatische) Strahlungsleistung und kann damit eine Verbesserung der Empfindlichkeit der cw -Spektrometer erreichen. Mit den Halbleiterlasern der Pb-Reihe kann man den IR-Bereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} in mehreren Intervallen von 50-200 cm^{-1} mit einer Auflösung von 10^{-4} cm^{-1} erfassen. Geringere Anforderungen an eine Frequenzvariation stellen Raman-Spektrometer. Völlig neue spektroskopische Verfahren ergeben sich durch die Verwendung kurzer Laserimpulse, mit denen zeitaufgelöste optische Spektroskopie im Pikosekunden-Bereich betrieben werden kann, siehe Kapitel 7.3.

7.2.1 Laserbedingungen

Erste Laserbedingung: Die induzierte Emission muss größer als die Absorption sein.

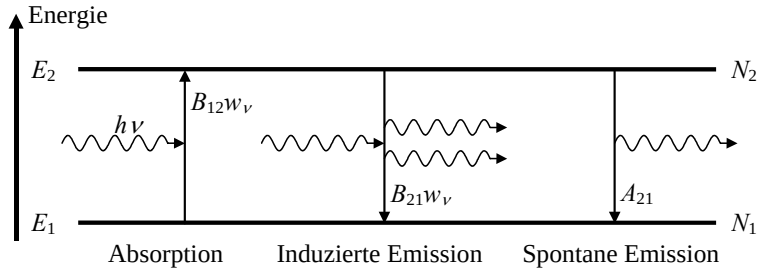


Abb. 7.7 Spontane und induzierte Emission (identisch mit Abb. 2.3)

Mit den im Kapitel 2 eingeführten Bezeichnungen heißt diese Bedingung $N_2B_{21}w_\nu > N_1B_{12}w_\nu$ Setzen wir der Einfachheit halber (wie schon in Kapitel 2 durch Ausschluss unterschiedlicher Entartung der beiden Zustände) die Gewichtsfaktoren der beiden Zustände $g_1 = g_2$ dann ist B_{21} = B12 und aus $N_2B_{21}w_\nu > N_1B_{12}w_\nu$ folgt als erste Laserbedingung

$$N_2 > N_1. \tag{7.05}$$

Im thermischen Gleichgewicht gilt jedoch wegen der Gültigkeit der Boltzmann-Statistik $N_2 < N_1$. Also ergibt sich die Notwendigkeit einer *Besetzungsinversion*.

Eine solche Inversion erreicht man, wie noch im Detail erklärt werden wird, durch

- optisches Pumpen,
- Stoßanregung,
- Anregung bei Stromdurchgang oder
- chemische Prozesse.

Die Schwingungserregung erfolgt nach dem Rückkopplungsprinzip. Dieses aus der Elektronik für die Schwingungserzeugung bekannte Verfahren koppelt eine ausgewählte Frequenz von dem Verstärkerausgang mit gleicher Phase auf den Verstärkereingang zurück. Die Rückkopplung im Laser wird durch das Anbringen von zwei Spiegeln erreicht, die konkav oder planparallel senkrecht zur in z-Richtung liegenden Achse des Systems angeordnet sind, s. Abb. 7.8.

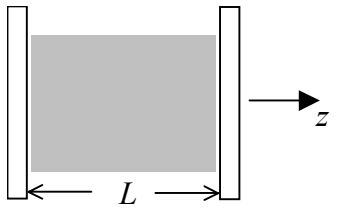


Abb. 7.8 Der Fabry-Pérot-Resonator bestehend aus zwei in der *x*-*y*-Ebene weit ausgedehnten Spiegeln, in deren Mitte sich das Medium befindet.

Die im Resonator durch spontane Emission erzeugte Rauschintensität wird durch häufige Reflexion an den Spiegeln im aktiven Medium für eine Frequenz verstärkt, wenn die Resonatorlänge L ein Vielfaches der entsprechenden Wellenlänge ist und das Medium Übergänge dieser Frequenz mit $N_2 < N_1$ enthält. Der linke Spiegel hat ein Reflexionsvermögen von nahezu 100 %. Nur ein sehr kleiner Teil der Intensität tritt am rechten Spiegel aus, der ein Reflexionsvermögen < 100 % hat. Das Zusammenwirken von Resonator und aktivem Medium bewirkt Frequenzschärfe, Richtungsbündelung und hohe spektrale Energiedichte.
Zweite Laserbedingung für das Erreichen eines Generatoreffektes ist mit Begriffen der Elektronik ausgedrückt

$$\text{Verstärkung} > \text{Dämpfung}. \tag{7.06}$$

Am Anfang einer Schwingung kann die Besetzungszahl der Niveaus als konstant angesehen werden. Es gilt

$$\mathrm{d}I = \sigma I\,(N_1 - N_2)\,\mathrm{d}z = -\alpha\, I\,\mathrm{d}z \tag{7.07}$$

mit I als Photonenzahlflussdichte, σ als Wechselwirkungsquerschnitt und $\alpha = (N_2 - N_1)\,\sigma$ als frequenzabhängigen Absorptionskoeffizient.

Die Verstärkung G der Strahlung bei einem Durchgang (hin und her) durch das aktive Medium mit der Länge L ist dann

$$G(2L) = I(2L)/I(0) = \exp\,(-2\alpha L). \tag{7.08}$$

Sind R_1 und R_2 das Reflexionsvermögen, verringert sich I nach einem Durchgang um $R_1 \times R_2$. Außerdem treten zusätzlich lineare Verluste wie Streuung an Inhomogenitäten, Beugung und nicht-resonante Absorption auf, die pro Durchgang die Intensität um $\exp(-\gamma)$ verringern, so dass insgesamt

$$G(2L) = I(2L)/I(0) = \exp\,(-2\alpha L - \gamma) \tag{7.08}$$

gilt. Beim Schwellwert muss der Exponent null sein, und es ergibt sich als zweite Laserbedingung

$$\Delta N = N_2 - N_1 > \Delta N_{\text{Schwelle}} = \gamma/(2\sigma L). \tag{7.09}$$

7.2.2 Optisches Pumpen

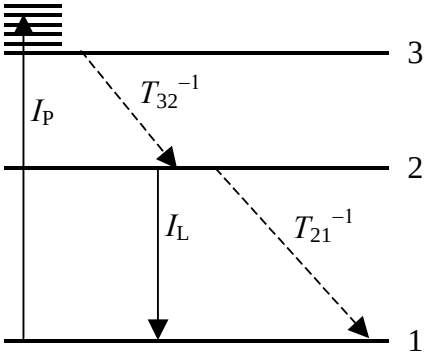


Abb. 7.9 Übergänge beim optischen Pumpen am Beispiel eines Dreiniveau-Lasers (z.B. Rubin-Laser). Das untere Laserniveau 1 stellt den Grundzustand des Systems (Elektronengrundzustand oder Schwingungsgrundzustand) dar. Der Pumpübergang erfolgt von Niveau 1 in Niveau 3 oder ein darüber liegendes Niveau von dem aus das Teilchen schnell in das Niveau 3 übergeht. Strahlungslose Übergänge sind durch gestrichelte Pfeile dargestellt. T_{32} bezeichnet die mittlere Aufenthaltszeit des Teilchens im Niveau 3 bis zu einem Übergang in das Niveau 2. Dementsprechend ist T_{32}^{-1} die Übergangsrate.

Voraussetzung für ein wirksames Pumpen ist $T_{32} \ll T_{21}$. Es gilt mit $P = \sigma_{13} I_P$ als Pumprate

$$N_3 \approx P\, T_{32}\, N_1 \ll N_1, N_2. \tag{7.10}$$

Weiterhin ist

$$\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t} = -\sigma_{12}\, I_L \left(N_2 - N_1\right) - \frac{N_2}{T_{21}} + P\, N_1 \tag{7.11}$$

und

$$\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t} = \sigma_{12}\, I_L \left(N_2 - N_1\right) + \frac{N_2}{T_{21}} - P\, N_1 . \tag{7.12}$$

Mit $\Delta N = N_2 - N_1$ und $N = N_1 + N_2$ folgt

$$\frac{\mathrm{d}\Delta N}{\mathrm{d}t} = -2\sigma_{12}\, I_L\, \Delta N - \left(P + \frac{1}{T_{21}}\right)\Delta N + \left(P - \frac{1}{T_{21}}\right) N . \tag{7.13}$$

Unter stationären Bedingungen ist $\mathrm{d}\Delta N/\mathrm{d}t = 0$ und damit wird

$$\Delta N_{\text{stationär}} = \frac{\left(P - \frac{1}{T_{21}}\right) N}{\left(P + \frac{1}{T_{21}}\right) + 2\sigma_{12}\, I_L} . \tag{7.14}$$

Aus der Forderung $\Delta N_{\text{stationär}} > 0$ folgt als kritische Pumprate

$$P_{\text{kritisch}} = \frac{1}{T_{21}} . \tag{7.15}$$

Es sind also Materialien mit einer langen Relaxationszeit T_{21} erwünscht.

7.2.3 Optische Resonatoren

Analog zur Betrachtung der Moden in einem Würfel mit der Kantenlänge L (siehe Kapitel 2.4) gilt für einen Quader mit der Grundfläche $(2a)^2$ und der Länge L mit c als Phasengeschwindigkeit des Lichts im betrachteten Medium

$$\boldsymbol{k} = \pi\,(n_x/2a,\, n_y/2a,\, n_z/\mathrm{L}) \;\text{ und }\; \omega = c\,|\boldsymbol{k}| = c\,\pi\sqrt{(n_x/2a)^2 + (n_y/2a)^2 + (n_z/L)^2}\,. \qquad (7.16)$$

Wir verwenden nur positive Zahlen für $n_{x,y,z}$ (s. Kapitel 2.4). Für achsennahe Strahlen ist

$$k_z \gg k_x,\, k_y \;\text{ und }\; n_z/L \gg n_x/2a,\, n_y/2a. \qquad (7.17)$$

Damit kann man obige Wurzel entwickeln:

$$\omega = c\,|\boldsymbol{k}| = \frac{2\pi\,c}{\lambda} \approx \frac{c\,\pi\,n_z}{L}\left(1 + \frac{L^2}{2(2a)^2}\,\frac{n_x^2 + n_y^2}{n_z^2}\right). \qquad (7.18)$$

Die Felder im Laser lassen sich trotz Beugungseffekten gut als transversale elektromagnetische Wellen beschreiben. Deshalb wird die stationäre Feldverteilung durch TEM-Moden beschrieben, die das Tripel der variablen ganzen Zahlen n_x, n_y, n_z als Index haben. (Bei Rundstäben sind die Werte für x und y durch Polarkoordinaten ersetzt.) Für den Frequenzabstand zweier Moden mit $n_x = n_y = 0$, d.h. zweier benachbarter Grundmoden (Fundamentalmoden, axialer Moden, longitudinaler Moden) mit der longitudinalen Modenzahl q und q+1, $\mathrm{TEM}_{0\,0\,q}$ und $\mathrm{TEM}_{0\,0\,q+1}$ gilt wegen $\omega = c\,\pi\,n_z/L$, vgl. G (7.18),

$$\delta\omega_{\text{longitudinal}} = c\,\pi/L. \qquad (7.19)$$

Der Abstand zweier benachbarter transversaler Moden, bei denen sich nur n_x (oder n_y) um den Wert eins unterscheidet, ist nach G (7.18) und G (7.19)

$$\delta\omega_{\text{transversal}} = \delta\omega_{\text{longitudinal}}\,(n_x + ½)\,\frac{L\lambda}{8a^2} = \delta\omega_{\text{longitudinal}}\,\frac{n_x + ½}{8N}\,, \qquad (7.20)$$

wobei $N = a^2/(L\lambda)$ die Fresnel-Zahl bezeichnet. Für Laser-Anordnungen ist zwar $L \gg a$, aber a um mehrere Größenordnungen größer als λ. Deshalb ist die Fresnel-Zahl $N > 50$ und der Frequenzabstand transversaler Moden kleiner als der Abstand longitudinaler Moden.

Die nach Augustin Fresnel benannte Zahl N bestimmt die Beugungsverluste und kann durch folgende Überlegung physikalisch verständlich gemacht werden: Der beugungsbedingte unscharfe Öffnungswinkel θ eines Strahls der Wellenlänge λ an einer Lochblende mit dem Durchmesser $2a$ ist $\theta \approx \lambda/2a$, vgl. z. B. Demtröder: Experimentalphysik 2, Kapitel 10.5.1. Somit beträgt das Verhältnis des durch das Loch gestrahlten Lichtes zu dem, das durch einen Spiegel im Abstand L nicht in das Loch zurückgespiegelt wird

$$\pi\,a^2/[\pi(a + \theta L)^2 - \pi\,a^2] \approx a/(2\theta L) = a^2/\lambda L = N. \qquad (7.21)$$

Wir betrachten nun einen idealen Fabry-Pérot-Resonator, bei dem wegen unbegrenzter Ausdehnung der beiden planparallelen Spiegel Sp1 und Sp2 keine Beugungsverluste auftreten. Als Reflexion des Resonators bezeichnen wir $R = \sqrt{R_1 R_2}$, wobei R_1 und R_2 die Reflexionen an den beiden Spiegeln darstellen. Entsprechen ist $T = \sqrt{T_1 T_2}$ die Transmission des Resonators. Einfallender und ausfallender Strahl sowie die ausfallenden Strahlen nach einer und zwei Doppelreflexionen sind in Abb. 7.10 dargestellt.

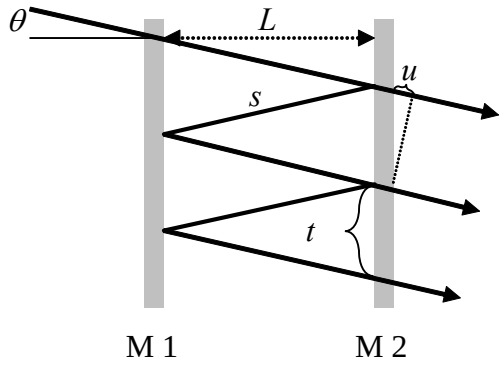


Abb. 7.10 Der Fabry-Pérot-Resonator mit dem Abstand L zwischen den Spiegeln, dem Winkel θ zwischen einfallendem Strahl und Senkrechte zu den Spiegeln, der Weglänge s beim Durchqueren des Resonators, der Verschiebung t bei Hin- und Rücklauf und dem Weglängenunterschied u benachbarter austretender Strahlen.

Es ergibt sich (im Vergleich zur eintretenden Amplitude E_0) für den zeitlichen Mittelwert der Amplitude des elektrischen Feldes E hinter dem Resonator nach n-facher Doppelreflexion und phasenrichtiger Überlagerung der Wellen ohne Berücksichtigung von Absorption und unterschiedlichem Brechungsindex

$$\frac{\overline{E}}{\overline{E}_0} = T\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha}\left(1 + R\mathrm{e}^{\mathrm{i}\beta} + \ldots + R^n \mathrm{e}^{\mathrm{i}n\beta}\right) \xrightarrow{n\to\infty} \frac{T\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha}}{1 - R\mathrm{e}^{\mathrm{i}\beta}}\,. \tag{7.22}$$

Die Phasendifferenzen

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda}\frac{L}{\cos\theta} = 2\pi\frac{s}{\lambda} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{2\pi}{\lambda}\,2L\cos\theta = 2\pi\frac{2s-u}{\lambda} \tag{7.23}$$

werden damit begründet, dass der zu durchlaufende Weg s länger ist als L, die Phasenverschiebung aber mit $2s - u$ kürzer sind als $2L$. Es gelten $L/s = \cos\theta$, $t/2s = \sin\theta$, $u/t = \sin\theta$, $u = 2s\sin^2\theta$ und $2s - u = 2s(1 - \sin^2\theta) = 2s\cos^2\theta = 2L\cos\theta$.

Die Intensitätsverhältnisse entsprechen den Quadraten der Feldstärke bzw. dem Produkt der Feldstärken mit ihren konjugiert komplexen Größen: $\overline{E}^2 = \left|\overline{E}\right|^2 = \overline{E}\,\overline{E}^*$. Mit der Beziehung $1 - \cos\beta = 2\sin^2\beta/2$ erhält man für die gesamte Transmission T_{FP} des Fabry-Pérot-Resonators aus dem rechten Teil von G (7.22)

$$T_{\mathrm{FP}} = \left|\frac{\overline{E}}{\overline{E}_0}\right|^2 = \left(\frac{T}{1-R}\right)^2 \frac{1}{1 + \dfrac{4R}{(1-R)^2}\sin^2\dfrac{\beta}{2}}\,. \tag{7.24}$$

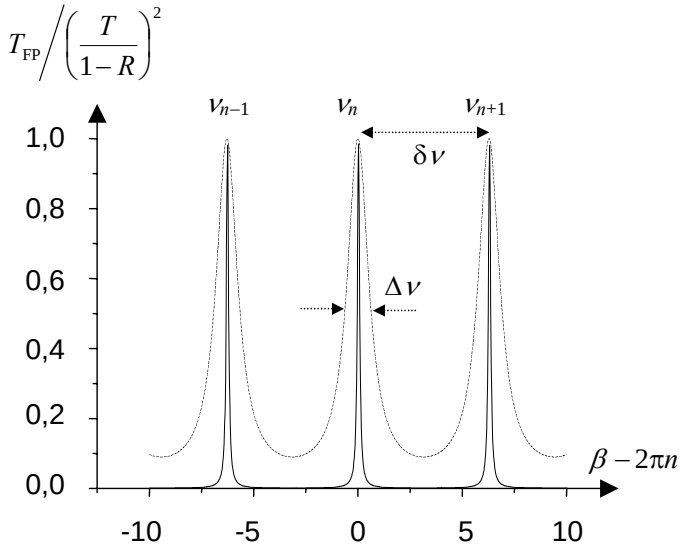


Abb. 7.11 Transmissionskurve eines Fabry-Pérot-Interferometers für Finessen von 5 (gestrichelt) und 50, siehe G (7.25). Der Wellenlängenbereich zwischen aufeinanderfolgenden Maxima ist der *freie Spektralbereich* $\delta\nu$. Er ist $\delta\beta = 2\pi$ und beträgt wegen obiger Definition von β gerade $2L$ bei senkrechtem Einfall ($\theta = 0$). Der entsprechende Frequenzbereich im Vakuum ist $c_0/2L$. Allgemein gilt $\nu_n = n\, c_0/(2L \cos\theta)$.

Die in Abb. 7.11 $\Delta\nu$ genannte Halbwertsbreite (fwhm) lässt sich für $(1 - R) \ll R$ aus G (7.24) als Phasenunterschied $\varepsilon = 2(1 - R)/\sqrt{R}$ auf der β-Skala bestimmen. Eine Umrechnung in Frequenzen erfolgt durch Division durch 2π und Multiplikation mit dem Frequenzbereich $\delta\nu$:

$$\Delta\nu = \frac{2(1-R)}{\sqrt{R}} \frac{\delta\nu}{2\pi} . \tag{7.25}$$

Als Finesse, oft F^* genannt, bezeichnet man das Verhältnis von Spektralbereich zu Halbwertsbreite, vgl. Abb. 7.11:

$$\frac{\delta\nu}{\Delta\nu} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} . \tag{7.25}$$

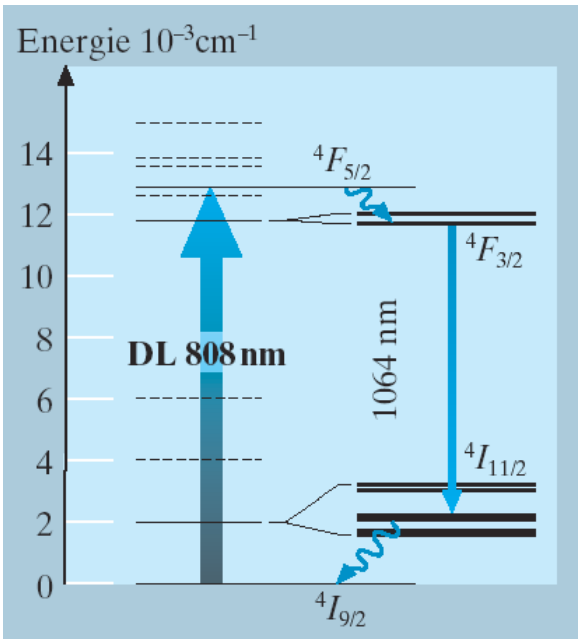
Die Finesse des Resonators ist analog zur Güte eines Schwingkreises in der Elektronik. Vor- und Nachteile einer hohen Güte sind aus der Elektronik bekannt: Eine hohe Verstärkung im Frequenzbereich bedingt lange Ausschwingzeiten im Zeitbereich.

In G (7.25) hängt die Finesse nur vom Reflexionsvermögen der Spiegel ab. Für reale Systeme haben Rauhigkeit der Oberfläche sowie Beugungsverluste wegen Endlichkeit des Spiegeldurchmessers (endliche Fresnel-Zahl) Einfluss auf die Finesse.

7.2.4 Die Beschreibung einiger Laser

Die wesentlichen Lasertypen lassen sich entsprechend dem aktiven Material in Festkörperlaser, Gaslaser, Halbleiterlaser und Farbstofflaser einordnen.

Nd-YAG-Festkörperlaser
verwenden mit Neodym dotierte (1 % auf Yttrium-Positionen) **Y**ttrium - **A**luminium - **G**ranat - Kristalle, siehe Abbildung rechts, Abb. 14.25 aus Meschede: Gerthsen-Physik, 22. Aufl., ersetze 10^{-3} durch 10^{3} cm^{-1}.



Nd^{3+} (Z=60) hat größeren Radius als Y^{3+} (Z=39), deshalb ist der Einbau beschränkt. Neodym gibt ein 4f-Elektron und zwei 6s-Elektronen ab, drei 4f-Elektronen sind übrig, deshalb ist der Grundzustand des Nd^{3+}-Ions

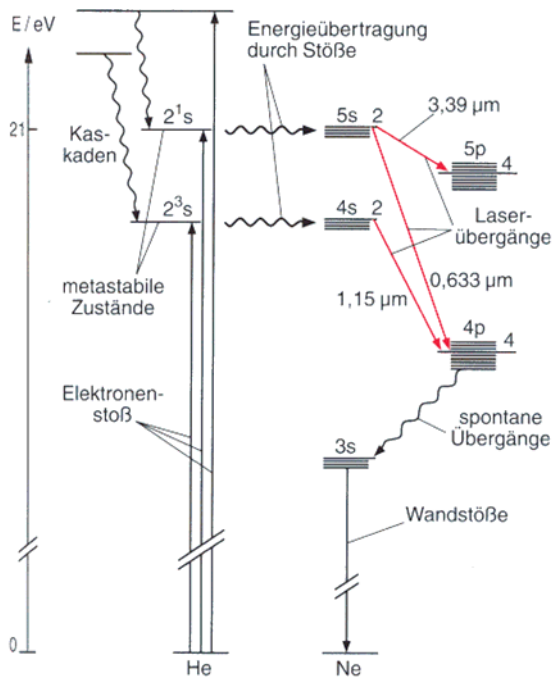
$^4I_{9/2} \rightarrow J = L - S$
$L = 3+2+1 = 6$
$S = 3/2$

Die Kristallfeldaufspaltung erzeugt mehrere $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$-Übergänge, maximale Fluoreszenz bei 1064 nm, eine Frequenzverdopplung ergibt bei 532 nm grünes Licht. Gepumpt wurde früher mit Kryptonbogenlampen jetzt mit Hochleistungs-Laserdioden. Der 4-Niveau-Laser bietet den Vorteil, dass wesentlich weniger als die Hälfte der Teilchen aus dem Grundzustand in das $^4F_{5/2}$-Niveau befördert werden müssen, von dem aus sie schnell in das $^4F_{3/2}$-Niveau relaxieren. Trotz Einsatz effektiver Pumpquellen, Dioden-Laser, liegt der Wirkungsgrad wegen Wärmverlusten im aktiven Medium unter 10 %.

Rubin-Laser
verwenden Rubinkristalle, d.h. 0,1% Cr^{3+} anstelle von Al^{3+} in Al_2O_3. Die drei 3d-Elektronen des Cr^{3+} befinden sich auf stark vom Kristallfeld beeinflussten Energieniveaus (siehe Kapitel 5). Als Pumpniveau dient ein $^4F_2$- oder $^4F_1$-Niveau, das obere Laserniveau ist ^2E, das untere Laserniveau ist in dem 3-Niveaus-Laser, der den ersten 1960 von Theodore Maiman gebauten Laser darstellt, mit dem Grundniveau $^4A_2$ identisch. Die Wellenlänge ist 694 nm. Eine hohe Pumpleistung ist erforderlich, da für die Besetzungsinversion mindestens die Hälfte der Cr^{3+}-Ionen vom $^4A_2$- in den ^2E-Zustand gebracht werden muss. Die Rubin-Stäbe sind 0,2–2 cm dick und 2–20 cm lang. Am gebräuchlichsten ist der Impulsbetrieb mit Xenon-Blitzlichtlampen. Der Wirkungsgrad ist ≤ 1 %.

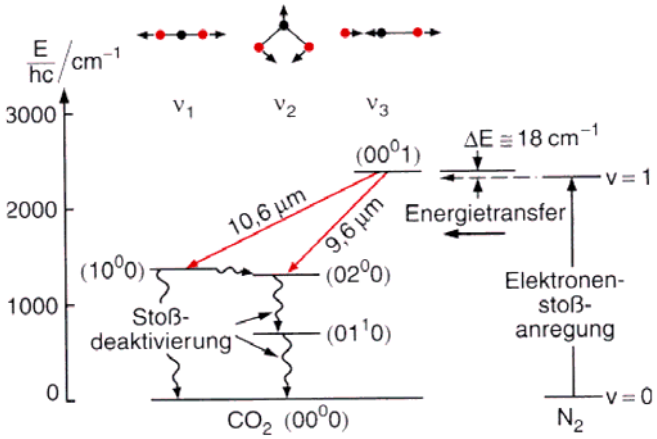
Für Festkörper-Lasern gilt allgemein, dass die Strahlung durch kleine Kohärenzlänge (≤ 1 m) und schlechte Homogenität des Strahles infolge räumlicher Kristallinhomogenitäten charakterisiert ist. Ein Spitze-Verhalten tritt durch den schnellen Abbau der Besetzungsinversion für eine Mode und damit verursachte Sprünge zwischen Eigenschwingungen auf. Dadurch entstehen Überlagerungen ohne Periodizität, die statistisch zu Spikes mit Leistungen bis 500 kW führen (z. B. Pumpimpulsdauer 5 ms, Anschwingen des Lasers 0,5 ms nach Impulsbeginn, Spikedauer 1 µs). Festkörper-Laser finden vor allem in der nichtlinearen Optik, der Materialbearbeitung, Messtechnik (Lidar) sowie der Plasmaerzeugung für die Kernfusion Anwendung.

Helium-Neon-Laser
Gaslaser können mittel eines schnellen Durchflusses durch die Zelle leicht gekühlt werden. Helium und Neon sind ca. 5:1 gemischt. Helium wird angeregt und überträgt seine Energie durch Stoß auf metastabile Neonzustände, siehe rechte Abbildung, Abb. 8.9 aus Demtröder Experimentalphysik 3.



Argonlaser
verwenden 100 % Argon. Die Anregung erfolgt durch Elektronenstöße im Entladungskanal; Atom → Ionengrundzustand → Pumpniveau. Wegen *L*- und *J*-Aufspaltung der beiden Laserniveaus können etwa 20 Übergänge von 450 bis 530 nm ausgenutzt und mit einem Prisma im Laserrohr selektiert werden. Wirkungsgrad 0,1%, gute Eignung als Pumplichtquelle für Farbstofflaser.

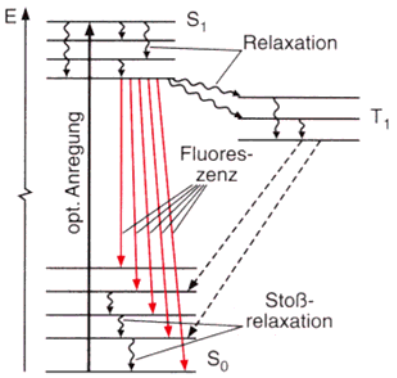
CO_2-Laser
erreichen die höchsten kontinuierlichen Laserleistungen von 100 kW bei einem Wirkungsgrad von 10...20 %. Im Gasentladungsrohr befinden sich CO_2, N_2, He und Beimengungen zur Verhinderung chemischer Umsetzungen. Die rechte Abbildung ist Abb. 8.30a aus Demtröder Experimentalphysik 3. Die Besetzung des oberen Laserniveaus erfolgt durch Elektronenstoß oder Stöße zweiter Art, d.h. Stöße zwischen angeregten N_2-Molekülen mit CO_2-Molekülen, wobei die Differenz zwischen den beiden angeregten Niveaus kleiner als *kT* ist. Das obere Laserniveau ist der erste angeregte Zustand der asymmetrischen Valenzschwingung des CO_2, das untere Niveau entweder der erste angeregte Schwingungszustand der symmetrischen Valenzschwingung oder der zweite angeregte Zustand der Knickschwingung (s. Kapitel 3.3.3). Beide sind durch Rotationen aufgespalten. Entsprechend sind die Wellenlängen 10...11 µm oder 9...10 µm, d.h. im mittleren IR. Die Resonatoren sind ein bis mehrere Meter lang und können bei großer Länge gefaltet werden.

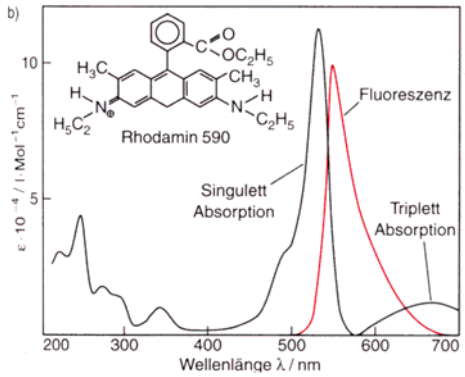


Excimer
bezeichnen ein angeregtes zweiatomiges Molekül AB, *exci*ted di*mer*, das nur im elektronisch angeregten Zustand stabil ist. Deshalb ist der untere Laserzustand gering besetzt und eine Inversion der Besetzung durch Elektronenstoßanregung von A und Rekombination mit B (A*+B → AB*) ereichbar. Da der obere Laserzustand ein wohldefinierter Schwingungsgrundzustand eines angeregten Elektronenniveaus, der untere aber durch den schnell (10^{-13} s) einsetzenden Zerfall AB → A + B + E_{kin} ein Energieband einer gewissen Breite darstellt, ist der Laser im ultravioletten Bereich begrenzt durchstimmbar. Die energiereiche Strahlung wird in der Medizin zur kalten Ablation eingesetzt.

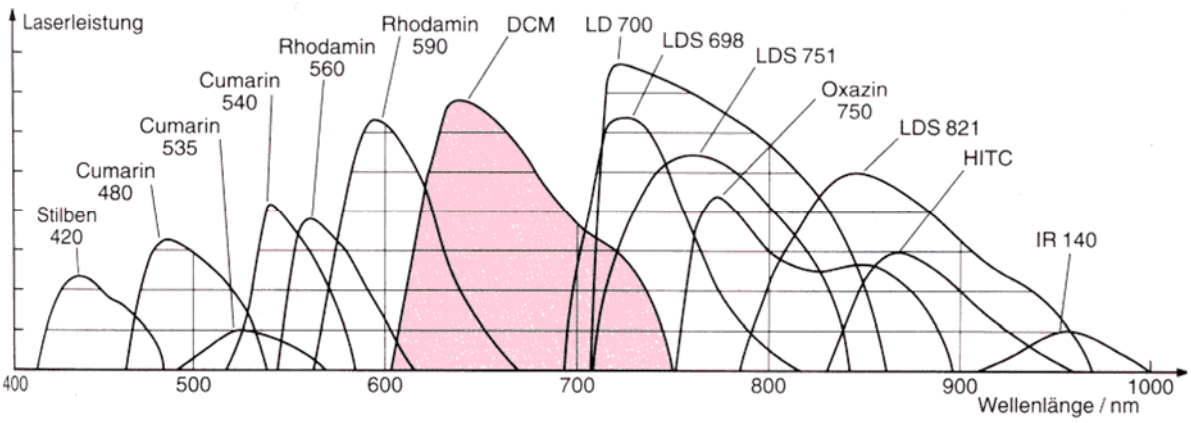
Halbleiterlaser
nutzen meist die durch Ladungsträgerinjektion (Diode in Durchlassrichtung) an hochdotierten Halbleiterdioden erzeugte Besetzungsinversion. Die Elektronen aus dem Leitfähigkeitsband des n-Materials fallen in die tieferen Löcher des Valenzbandes des p-Materials. Die bei der Elektronen-Loch-Rekombination emittierte Strahlung wird beim Durchgang durch die p-n-grenzschicht so verstärkt, das bei Längen unterhalb 1 mm bereits die zweite Laserbedingung erfüllt wird. Als Spiegel dienen oft unbeschichtete Kristallgrenzflächen. Luminiszierende Übergänge ergeben beim GaAs-Laser Wellenlängen um 850 nm. Typische Leistungen liegen bei 10 mW. In Diodenarrays wurden schon 30 W Ausgangsleistung und ein Wirkungsgrad von 25 % allerdings auf Kosten der Strahlqualität erreicht. Sie sind vorzüglich als Pumplaser geeignet. Art des Materials (z. B. 4 Komponenten in InPGaAs) bestimmen Bandlücke und damit die Laserfrequenz wie auch bei den LED (*light emitting diode*). Der Bereich von 400 nm bis 4 µm wird teilweise überdeckt. Einige Typen sind durch Variation von Druck, Temperatur und Stromstärke abstimmbar.

Farbstoff-Laser, engl. Dye-Laser
nutzen als aktives Medium Moleküle eines fluoreszierenden organischen Farbstoffs, der in einer Flüssigkeit gelöst ist. Die Rotationsschwingungsaufspaltung gibt ein relativ breites Band für jedes Elektronenniveau, in dem die Farbstoffmoleküle infolge Stößen mit Lösungsmittelmolekülen schnell (10^{-10}–10^{-12} s) auf das unterste Schwingungsniveau relaxieren. Fluoreszenzübergänge gibt es vom untersten S_1-Zustand auf alle Niveaus des S_0-Zustands. Da nur das unterste Schwingungsniveau des untersten Elektonenniveaus im thermischen Gleichgewicht besetzt ist, gelten die Betrachtungen für Vier-Niveau-Laser. Die Laser werden mit kontinuierlichen Lasern oder Blitzlichtlampen gepumpt. Die Wellenlängenabstimmung erfolgt mit einem im Strahlengang eingebautem Gitter, Prisma oder Filter.



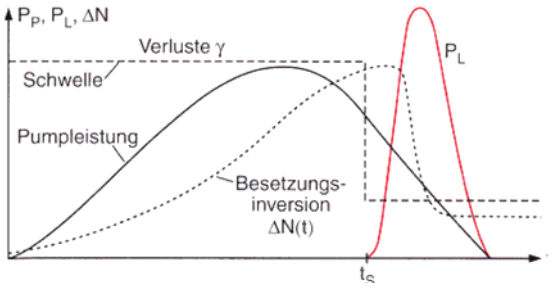


Die Existenz eines Triplett-Term-Systems erweist sich als störend, da die Moleküle sich in dessen Grundzustand lange aufhalten und deshalb für den Laservorgang "abwesend" sind (Triplett-Quenching). Dieses Problem muss durch geeigneten Pulsbetrieb und/oder chemische Löschmittel und/oder Umpumpen in einem freiströmenden Flüssigkeitsstrahl (Farbstoff-Jet) gelöst werden. Die Farbstoffkonzentration ist etwa 10^{-4} Mol L^{-1}, das Lösungsmittel Ethanol, Methanol oder Wasser. Das Farbstoffmolekül besteht aus mehr als 50 Atomen, Rhodamin 6G mit Molekulargewicht 479 ist eins der ca. 500 Moleküle.

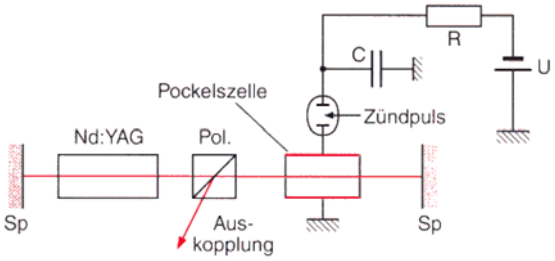


Farbstofflaser arbeiten im Bereich von 300 bis 1200 nm, wobei ein Farbstoff etwa 50 nm überstreicht. Sie werden als cw-Laser, Blitzlampen-Farbstofflaser (≈ 1 µs) und Nanosekunden-Farbstofflaser (5–20 ns) betrieben, wobei erstere mit cw-Gaslasern, letztere mit N_2- oder Festkörperlasern gepumpt werden. Farbstoff-Laser bieten sich für spektroskopische Untersuchungen an. Die drei Abbildungen oben sind Abb. 8.24ab und Abb. 25 aus Demtröder Experimentalphysik 3.

7.2.5 Erzeugung kurzer Laserimpulse durch Güteschaltung



Güteschaltung (*q-switch*) erreicht man, indem während des Pumpimpulses bis zu einer definierten *switch*-Zeit t_s die Laserverluste in der Zelle künstlich vergrößert und danach auf ihren üblichen Wert abgesenkt werden.
Für $t < t_s$ kann der Laser nicht anschwingen, da die zweite Laserbedingung nicht erfüllt wird. Für $t = t_s$ sinkt die Schwelle ab und der einsetzende Laserimpuls baut die Inversion der Besetzung in kurzer Zeit ab. Als Güteschalter wird eine Pockels-Zelle verwendet, in der durch Anlegen einer elektrischen Spannung der Kristall doppelbrechend wird und die Polarisationsebene des transmittierten Lichtes dreht. In den Strahlengang wird zusätzlich ein Polarisationsstrahlteiler eingebaut, der dafür sorgt, dass im (nicht-gedrehten) Normalzustand alles Licht ausgekoppelt wird, siehe rechte Abbildungen, Abb. 8.32 und 8.33b aus Demtröder Experimentalphysik 3. Es werden Impulsbreiten von wenigen Nanosekunden erreicht.



7.2.6 Die Erzeugung ultrakurzer Impulse durch Modensynchronisation

Bei großer Bandbreite des Laserübergangs werden viele Eigenschwingungen erzeugt. Die Gesamtfeldstärke der Laserstrahlung ergibt sich aus der Überlagerung von M axialen Eigenschwingungen:

$$E(t) = \mathrm{Re}\, \Sigma_m E_m \exp\{\mathrm{i}\varphi_m + \mathrm{i}(\omega_0 + m\,\delta\omega)\, t\}, \tag{7.26}$$

wobei über $m = -½\,(M - 1), \ldots, ½\,(M - 1)$ zu summieren ist und $\delta\omega/2\pi = c/2L$ die Modenabstandsfrequenz und E_m die Amplituden bezeichnen.

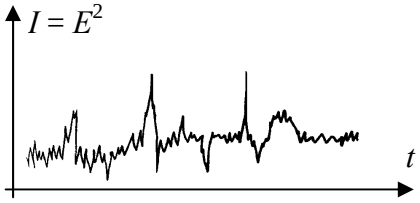


Abb. 7.12 Gauß'sches Rauschen

Die Phasen φ_m können statistisch abhängig oder statistisch unabhängig sein. Im letzteren Fall ergibt sich ein im betrachteten Frequenzinterwall weißes Rauschen, ein sogenanntes Gauß'sches Rauschen.

Wenn sich jedoch zwischen den verschiedenen Eigenschwingungen eine feste Phasenbeziehung herstellen lässt (modensynchronisiert oder modengekoppelt oder *mode locked*), ergibt sich eine periodische Zeitabhängigkeit. Für $E_m = E_0$ = const. und $\varphi_m - \varphi_{m-1} = \alpha$ = const. lässt sich φ_m durch $m\alpha + \varphi_0$ ersetzen und die Summierung analytisch ausführen. Man erhält

$$E(t) = E_0 \frac{\sin\left(M \dfrac{\delta\omega\, t + \alpha}{2}\right)}{\sin \dfrac{\delta\omega\, t + \alpha}{2}} \cos\omega_0 t + \varphi_0 . \tag{7.27}$$

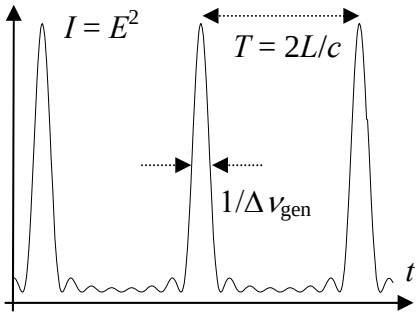


Abb. 7.13 Gesamtintensität der modengekoppelten Laserstrahlung nach G (7.27) für $M = 8$.

Für den Abstand zweier benachbarter Maxima in Abb. 7.13 gilt $T = 2\pi/\omega_0 = 2L/c$. Die Impulsdauer (fwhm) ist $\tau = 1/\Delta\nu_{\mathrm{gen}} = 2\pi/(M\,\delta\omega)$.

$\Delta\nu_{\mathrm{gen}}$ bezeichnet das Frequenzintervall, in dem die Moden ausschwingen. Bei starkem Pumpen entspricht das der Linienbreite des Laserübergangs. Eine Vergrößerung der Linienbreite des Laserübergangs bzw. der Zahl der Moden, für die die Oszillationsschwelle überschritten wird, führt zu einer Verschmälerung und Intensitätssteigerung der Impulse. Deshalb sind Niederdruck-Gaslaser schlecht zur Erzeugung kurzer Impulse geeignet, mit Festkörper-Lasern ist etwa 1 ps erreichbar, Farbstofflaser erreichen kürzere Zeiten als 0,1 ps. Die Spitzenintensität für modensynchronisierte Laser ist proportional zu $M^2E_0^2$. Ohne Modensynchronisation ist sie nur proportional zu $M\,E_0^2$.

Das gebräuchlichste Verfahren zur Modenkopplung ist die *aktive Modensynchronisation* durch periodische Modulation der Resonatorparameter. Es werden Laserverlust (Lasergüte) und/oder optische Weglänge mit einer Frequenz durch Einwirkung eines piezoelektrischen Übertragers auf ein optisch transparentes Medium im Strahlengang in der Zelle, z.B. Quarz, moduliert. Dabei entsteht eine Amplitudenmodulation der Laserfrequenz, wobei die Modulationsfrequenz so gewählt wird, dass sie dem Abstand der axialen Moden $2L/c$ entspricht. Dadurch entstehen Seitenbänder einer Schwingung, die auf den Nachbarmoden liegen und dort eine zur Hauptschwingung synchrone Nachbarschwingung anregen.

7.2.7 Optische Impuls-Kompression

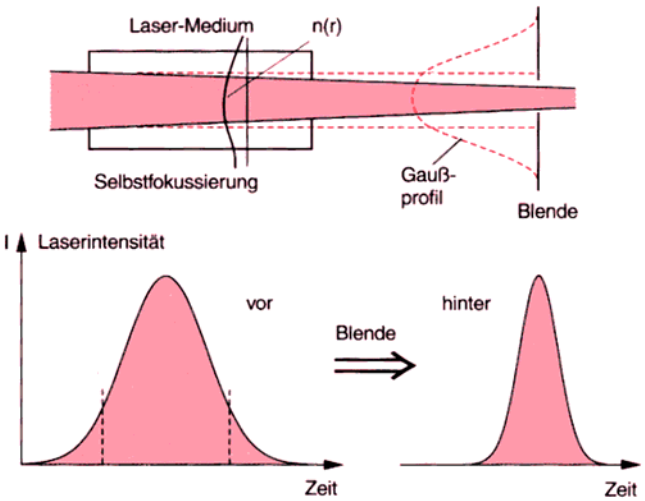
In Kapitel 2 wurde von einer linearen Beziehung zwischen elektrischer Feldstärke und Polarisation, G (2,15), ein Brechungsindex abgeleitet, G (2.17), der von der Frequenz (Dispersion) aber nicht von der Intensität des Lichtes abhängt. Für die extrem hohen Feldstärken in Lasern ist die Ladungsverschiebung nicht mehr linear zur Feldstärke, und es müssen Anharmonizitäten berücksichtigt werden. Für die Polarisation eines Teilchens gilt bei Berücksichtigung der quadratischen und kubischen Effekte

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{E}) = \boldsymbol{\mu} + \boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{E} + \boldsymbol{\beta}\boldsymbol{E}^2 + \boldsymbol{\gamma}\boldsymbol{E}^3, \tag{7.28}$$

wobei $\boldsymbol{\alpha}$, $\boldsymbol{\beta}$ und $\boldsymbol{\gamma}$ Tensoren zweiten, dritten und vierten Rangs sind. Diese nicht-lineare Optik (NLO) ermöglicht, wie bei der Verwendung von Bauelementen mit nicht-linearen Kennlinien in der Elektronik, eine Frequenzmischung, die Grundlage einiger noch zu besprechender optischer Verfahren ist. Die Berücksichtigung allein der quadratischen Effekte führt zu einem Brechungsindex, der von der Strahlungsintensität I abhängt:

$$n(\omega, I) = n_0(\omega) + n_2 I. \tag{7.29}$$

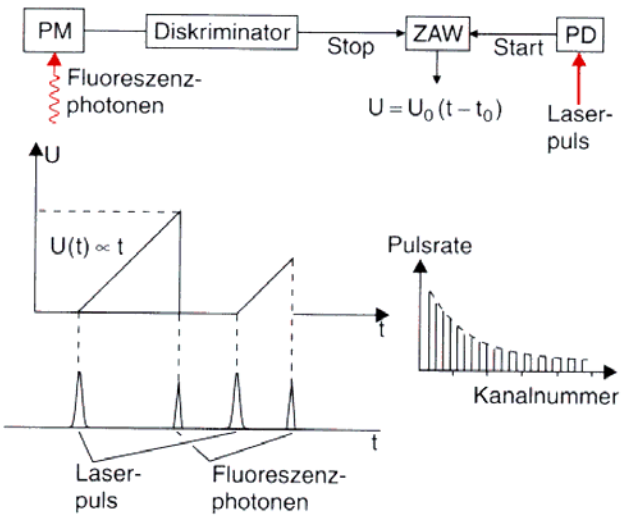
Der quadratische Brechungsindex ist je nach Material positiv oder negativ. Ein Laserstrahl mit einem radialen Gauß-förmigen Intensitätsprofil erfährt dadurch eine Linsenwirkung, die zur Fokussierung des Strahls im Laserkristall benutzt wird. Man kann in der Fokalebene hinter dem Kristall aber noch im Laserresonator eine Blende anbringen, die nur den zentralen Teil des Lichtes durchlässt. Das bewirkt, dass der Impuls nur um sein Maximum herum durchgelassen wird, denn die geringeren Intensitäten treffen auf die Blende. Impulsflanken werden abgeschnitten und der Impuls ist verkürzt. Beim nächsten Durchgang ist die Impulsintensität verstärkt, die Fokalebene in Spiegelrichtung verschoben, und die feststehende Blende schneidet noch mehr ab, usw. Mit Titan-Saphir-Lasern wurde so bei λ = 700 nm eine Impulsbreite von 4 fs erreicht, was gerade 2 Schwingungsperioden des Lichts entspricht. Dieses Verfahren der Kerr-Linsen-Modenkopplung (Kerr-Effekt basiert auf Feldstärke-abhängigen Brechungsindex) ist in der rechten Abbildung dargestellt, Abb. 8.37 aus Demtröder Experimentalphysik 3.



7.3 Zeitaufgelöste Laser-Spektroskopie

Die Ultrakurzzeit-Spektroskopie gestattet, schnell ablaufende (Femtosekunden- bis Nanosekunden-Bereich) physikalische, chemische und biologische Vorgänge zu beobachten und dafür relevante physikalische Parameter wie Abklingzeiten von Anregungen zu messen. Die Beobachtung der Dynamik von Energieverlagerung zum Beispiel von einem angeregten Elektronenzustand auf die Schwingungszustände bzw. auf den Dissoziationszustand ist mit anderen spektroskopischen Verfahren kaum möglich. Der zeitaufgelöste Messvorgang ist meist ein Zweischritt-Verfahren. Der erste Schritt besteht in der Anregung der Probe, der zweite in der Messung der Zeitabhängigkeit der Relaxation des Systems. Der Anregungs-Impuls ist sehr stark, ein zweiter kann schwächer sein und von einem anderen Laser kommen, wenn eine gemeinsame Triggerung durch einen Pumplaser garantiert ist. Durch einen solchen zweiten Test-Impuls (*probe pulse*) anderer Frequenz können auch nicht-fluoreszierende Übergänge beobachtet werden. Die Relaxation wird durch Energie und Ladungstransfer, Diffusionsprozesse sowie Reaktionen bestimmt. Es kann die Zeitabhängigkeit der Intensität des Fluoreszenzlichtes, des spektralen Absorptions- und Reflexionsvermögens oder der Brechzahl gemessen werden.

Die experimentelle Nachweiseinrichtung richtet sich nach der Intensität der Strahlung und der erforderlichen Zeitauflösung. Für schnelle Photodioden ist der Zeitbereich oberhalb 10 ps zugänglich. Sekundärelektronenvervielfacher (*photo multiplier*, PM) erreichen eine etwas schlechtere Zeitauflösung von 100 ps, aber ermöglichen einen Einzelphotonen-Nachweis. Arbeitet man mit sehr hohen Folgefrequenzen im Megaherzbereich und sehr geringen Impulsenergien, so dass die Rate der Fluoreszenzereignisse klein gegen die Impulsrate ist, bietet sich der Einzelphotonennachweis an. Der Laserimpuls erzeugt ein Ausgangsimpuls des PM (oder des *photo detector*, PD), der einen Zeit-Amplitudenwandler (zeitlinear ansteigendes Signal) startet. Das Fluoreszenzphoton erzeugt auf einen anderen PM ein Signal. das den Wandler anhält und damit ein Signal erzeugt hat, dessen Größe proportional zur Zeit nach dem Laserimpuls ist. Für den nachgeschalteten Impulshöhendiskriminator ist nur noch eine Zeitauflösung im Megaherzbereich erforderlich, um in einem nachfolgenden Computer eine Darstellung der Fluoreszenzereignisse als Funktion der Zeit zu erzeugen. Die links dargestellte Abbildung der Messung von Lebensdauern mit Hilfe des Einzelphotonen-Nachweises mit verzögerter Koinzidenz ist Abb. 10.45 aus Demtröder Experimentalphysik 3.



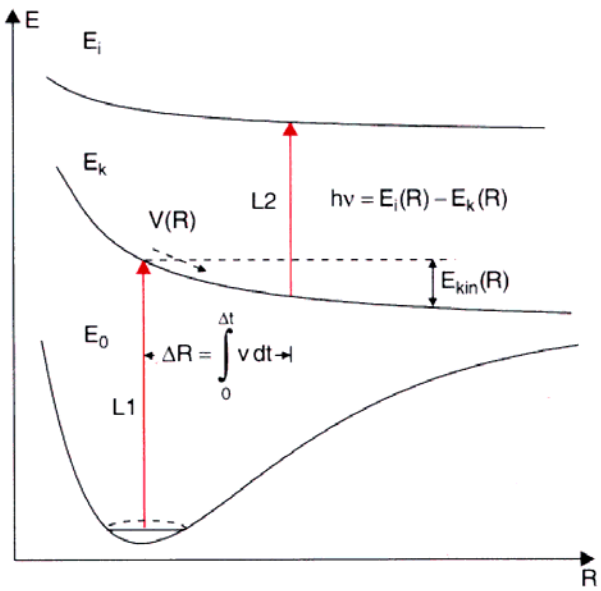
Mit solchen Messanordnungen lassen sich *Lebensdauer-Messungen* eines fluoreszierenden Übergangs des Moleküls A und dessen *Deaktivierungsquerschnitt* für Stoßprozesse mit dem Molekül B bestimmen. Regt man einen speziellen Übergang des Moleküls A durch einen relativ kurzen Impuls zur Zeit $t = 0$ an, ergibt sich in dem oberen im thermischen Gleichgewicht unbesetzten Zustand die Besetzung N_0, die sich mit der Zeitkonstante τ_{eff} abbaut, was durch obige Messanordnung beobachtet werden kann.

Es gilt

$$N(t) = N_0 \exp(-t/\tau_{\text{eff}}) \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{spontan}}} + n_{\text{B}}\, \bar{v}_{\text{AB}}\, \sigma^{\text{inelastisch}} . \tag{7.30}$$

Wird τ_{eff} als Funktion der Dichte der Stoßpartner n_{B} gemessen, kann man den Wert für die mittlere Relativgeschwindigkeit der beiden Stoßpartner $\bar{v}_{\text{AB}}$ aus der kinetische Gastheorie bestimmen und erhält sowohl den Deaktivierungsquerschnitt für die Stoßprozesse $\sigma^{\text{inelastisch}}$ als auch durch Extrapolation gegen $n_{\text{B}} = 0$ die spontane Lebensdauer τ_{spontan}, die der reziproken natürlichen Linienbreite entspricht.

Bei der *pump and probe technique* wird die Probe wird von einem starken Pumpimpuls angeregt. Nach einer einstellbaren Verzögerungszeit wird die Besetzung des Niveaus durch Messung des Vermögens der Probe zur Absorption, Verstärkung, Reflexion oder Polarisationsdrehung mittels eines schwachen Testimpulses gemessen. Letzterer kann die gleiche Frequenz wie der Anregungsimpuls oder eine z. B. durch eine Raman-Zelle verschobene Frequenz haben. Damit kann man zum Beispiel den Prozess der Photodissoziation von Molekülen verfolgen. Man benutzt den Sachverhalt, dass die Energie zweier Zustände i und k des einen Teilstücks nach der Dissoziation Funktionen des Abstands R zum anderen Teilstück sind. Damit ist auch die Differenz $\Delta E = E_i(R) - E_k(R)$ eine Funktion von R. Der erste starke Laserimpuls hebt ein Teilchen vertikal vom Grundzustand mit der Energie E_0 in den Zustand k mit der Energie E_k. Ein später eingestrahlter Abfrageimpuls mit der Energie $h\nu$ wird nur dann absorbiert, wenn der Abstand R in der Zeit zwischen den beiden Impulsen sich so verändert hat, dass $\Delta E = E_i(R) - E_k(R) = h\nu$ gilt. Damit ist der Zeitverlauf der Dissoziation beobachtbar. Die linke Abbildung ist Abb. 10.49 aus Demtröder Experimentalphysik 3.



7.4 Raman-Spektroskopie mit Lasern

Da die Intensität der nichtresonanten Raman-Streuung um 3-8 Größenordnungen unter der der Resonanzfluoreszenz der Rayleigh-Streuung liegt, waren Raman-Experimente vor 1970 auf wenige Substanzen mit intensiven Signalen beschränkt. Durch Verwendung von Lasern wurde eine Renaissance der Raman-Spektroskopie möglich, da die um etwa 10 Größenordnungen höhere Dichte der Anregungsstrahlung einen entsprechenden Empfindlichkeitsgewinn ergibt. Eine Messanordnung enthält Abb. 7.14, wobei ein Gitter-Doppelmonochromator zur Unterdrückung der Rayleigh-

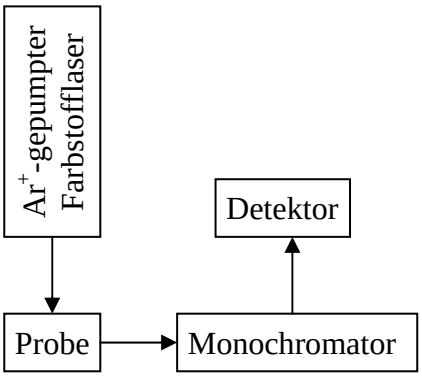


Abb. 7.14 *cw*-Raman-Spektrometer

Streustrahlung auf eine feste Frequenz eingestellt werden kann, wenn der Farbstofflaser durchgestimmt wird. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit kann mit dem Detektor (PM) eine Photonenzählung durchgeführt oder die Probe in den Resonator des Lasers gebracht werden. Auch resonante Ramanstreuung (Laserfrequenz entspricht einem angeregten Elektronenniveau des Moleküls) ergibt eine bessere Empfindlichkeit. Bei 1 W Laserleistung liegen nach dem Monochromator 10^{-9} bis 10^{-10} W am Strahlungsempfänger an. Die Nachweisgrenze des PM liegt bei 10^{-16} W. Diese Laseranordnung lässt sich kontinuierlich (*continuous wave*, *cw*) betreiben. Zusätzliche Vorteile des Lasereinsatzes insbesondere für Untersuchungen an biologischen Substanzen sind die Umgehung störender Absorption der Probe durch Wahl einer geeigneten Wellenlänge des Lasers und die Untersuchbarkeit kleiner Volumina. Raman-Laser-Mikroskopie ist ein bewährtes Verfahren der ortsaufgelösten Materialuntersuchung.

Unter Ausnutzung der Frequenzmischung in der nichtlinearen Optik haben sich zahlreiche neue Techniken der Raman-Spektroskopie etabliert. **CARS** bezeichnet die kohärente Anti-Stokes-Raman-Streuung, vgl. Abb. 7.15. Es erfolgt die Einstrahlung zweier Laserwellen ω_L, ω_S mit $\omega_L > \omega_S = \omega_L - \omega_0$ mit ω_0 als Schwingungsfrequenz. Ein kubischer Prozess der Vierwellenmischung erzeugt kohärente Strahlung der Anti-Stokes-Frequenz $\omega_{aS} = \omega_L + \omega_0$, die nachgewiesen wird. Die Empfindlichkeit von CARS liegt um 4 bis 5 Größenordnungen über der linearen (cw) Raman-Spektroskopie und kann durch resonante CARS (eines oder beide virtuelle Niveaus entspricht einem angeregten Elektronenniveaus des Moleküls) noch verbessert werden.

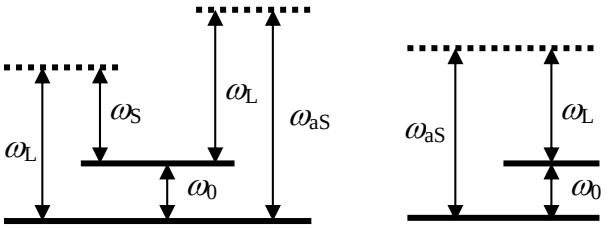


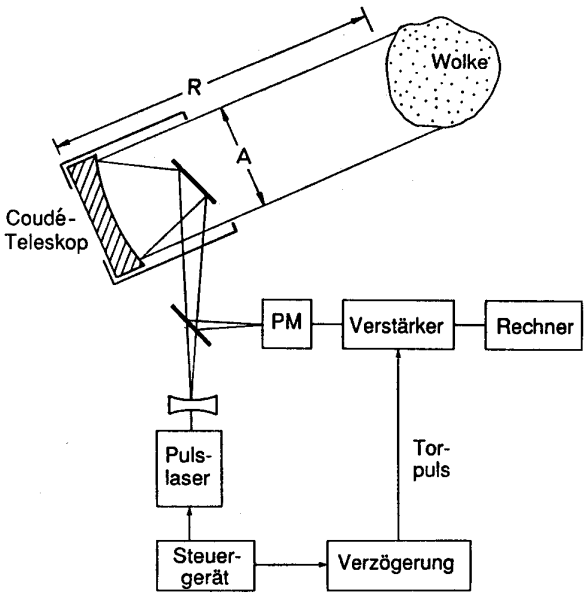
Abb. 7.15 Niveau-Schema von CARS (links) und inverser Raman-Streuung (rechts). Gestrichelte Linien bezeichnen virtuelle Niveaus.

Bei der **inversen Raman-Streuung** wird das Medium von zwei Lasern durchstrahlt: ω_{aS} und $\omega_L = \omega_{aS} - \omega_0$, vgl. Abb. 7.15. Die Absorption von ω_{aS} wird beobachtet. Nachteilig ist die Absorptionmessung des Laserstrahls, vorteilhaft die Unterdrückung der Fluoreszenzstrahlung. Bei Einstrahlung von ω_{aS} in Form von breitbandigen Impulsen kann das komplette Raman-Spektrum angeregt werden.

Die **Raman-Verstärkungs(*gain*)-Spektroskopie** benutzt eine intensive Laserwelle ω_L und eine schwache Testwelle $\omega_S = \omega_L - \omega_0$. Gemessen wird die Verstärkung der Stokes-Frequenz ω_S.

7.5 LIDAR

LIDAR steht für *light detection and ranging* und wird zur entfernungsabhängigen Spektroskopie in der Atmosphäre eingesetzt um z.B. die Ozonkonzentration zu messen. Ein kurzer Laserimpuls mit der Wellenlänge einer Absorptionsfrequenz der nachzuweisenden Verbindung wird über ein Teleskop zur Zeit $t = 0$ in die Atmosphäre geschickt. Durch Mie-Streuung an kugelförmigen Staub- und Wassertropfen mit Abmessungen in Größenordnung der Wellenlänge und durch Rayleigh-Streuung an kleineren Teilchen gelangt ein Teil dieses Lichts zurück ins Teleskop. Durch eine Torschaltung misst der Detektor nach der Zeit t das rückgestreute Licht im Abstand R entsprechend $t = 2R/c$.



Die empfangene Leistung ist eine Funktion von der Absorption auf dem *gesamten* Hin- und Rückweg, dem Raumwinkel und der Konzentration sowie dem Rückstreukoeffizienten der streuenden Teilchen. Nur die erste Größe hängt (exponentiell) von R ab. Es wird mit alternierenden Impulsfrequenzen gearbeitet. Während die erste Frequenz auf die beobachtete Absorption abgestimmt wird, ist die zweite auf einem Wert verschoben, bei dem die Moleküle nicht absorbieren, aber die Mie-Rückstreuung nicht verändert ist. Von beiden Werten wird der Quotient gebildet. Außer dem wird für zwei Zeiten t und $t + \Delta t$ gemessen und wiederum der Quotient der Ergebnisse gebildet. Dieser hängt nun nur noch von der Absorption zwischen R und $R + \Delta R$ ab. Die linke Abbildung ist Abb. 15.8. Demtröder Laserspektroskopie.

7.6 Analogien zwischen NLO und NMR

Bei kohärenter Anregung eines optischen Übergangs durch Laserimpulse hoher Feldstärke, die kürzer als dessen transversale Relaxationszeit τ_{21} bzw. longitudinale Relaxationszeit $T_{21} = 1/k_{21}$ sind, können in der Optik Effekte ähnlich wie in der HF-Spektroskopie beobachtet werden. Ist das linear polarisierte eingestrahlte Feld in Resonanz, d. h. $\omega_L = \omega_{21}$, dann lässt sich eine periodische Besetzungszahlinversion erreichen, die von der Impulszeit τ und einer sogenannten Rabi-Frequenz ω_{Rabi} abhängt:

$$\omega_{\text{Rabi}} = \frac{1}{\hbar} M_{12} E_L \,. \tag{7.31}$$

M_{12} ist das Dipolmoment des Übergangs, vgl. G (3.32), und E_L die Amplitudenfunktion des Laserstrahls. Jeweils nach der Zeit $\omega_{\text{Rabi}}\ \tau = \pi$ findet eine Inversion der Besetzungszahlen statt (π-Impuls). Beobachtet man die zur anregenden Laserstrahlung kohärente kollektive Abstrahlung nach einem $\pi/2$-Impuls, ergibt sie analog zur magnetischen Resonanz einen freien optischer Induktionsabfall, der reziprok proportional zur inhomogenen Linienbreite ist. Eine $\pi/2$, t, π-Impulsfolge ergibt zur Zeit $2t$ ein Photonenecho, dessen Abfall reziprok zur homogenen Linienbreite ist ($\delta\omega_{\text{hom}} = 2/\tau_{21}$). Die Zeitabhängigkeit der Echoamplitude ist durch die transversale Relaxationszeit τ_{21} bzw. den Relaxationsfaktor $\exp\{-2t/\tau_{21}\}$ gegeben. Durch dieses Experiment lassen sich homogene und inhomogene Linienverbreiterungen unterscheiden.

Ein 2π-Impuls dreht die makroskopische Polarisationsamplitude um eine volle Umdrehung, verändert damit aber keine Besetzungszahlen und gibt keinen Anlass zu Relaxationsvorgängen. Ein solcher Impuls wird beim Durchlaufen von Materie nicht gedämpft. Man spricht von einer selbstinduzierten Transparenz. Dabei nimmt der Impuls eine Form an, die sich bei der weiteren Ausbreitung nicht ändert. Solche Impulse werden fundamentale Solitonen genannt.

In Kapitel 4 ist zur Beschreibung des Verhaltens der durch Einstrahlung eines Hochfrequenz-Feldes aus dem Gleichgewicht gebrachten makroskopischen Magnetisierung der Kerne die Bloch-Gleichungen (4.29)

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}}{\mathrm{d}t} = \gamma \boldsymbol{B}_{\mathrm{eff}} \times \boldsymbol{M} - \frac{M_x \boldsymbol{e}_x + M_y \boldsymbol{e}_y}{T_2} - \frac{\left(M_z - M_0\right) \boldsymbol{e}_z}{T_1} \tag{7.32}$$

durch rein empirische Hinzufügung von Relaxationstermen zur Gleichung (4.13)

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}}{\mathrm{d}t} = \gamma\ \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{B}\,. \tag{7.33}$$

entstanden. Die Bloch-Gleichung gilt im mit der Kreisfrequenz $\omega_0 = \gamma B_0$ rotierenden Koordinatensystem und das in diesem System effektiv wirkende äußere Feld ist, vgl. G (4.28),

$$\boldsymbol{B}_{\mathrm{eff}} = (B_{\mathrm{HF}}, 0, B_0 - \omega/\gamma). \tag{7.34}$$

Das soll zur Erinnerung vor der Behandlung der optischen Bloch-Gleichung kurz erwähnt werden. Für die Definition der anderen in den drei obigen Gleichungen verwendeten Größen kann auf Kapitel 4 verwiesen werden.

In G (7.28) wurde die Polarisation in der NLO mit $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{E}) = \boldsymbol{\mu} + \boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{E} + \boldsymbol{\beta}\boldsymbol{E}^2 + \boldsymbol{\gamma}\boldsymbol{E}^3 + \ldots$ eingeführt, wobei $\boldsymbol{\alpha}$, $\boldsymbol{\beta}$ und $\boldsymbol{\gamma}$ Tensoren ersten, zweiten und dritten Ranges sind. Eine Beschreibung der nichtlinearen Wechselwirkung zwischen Licht und Materie ist durch diesen Ansatz jedoch nicht mehr möglich, wenn Resonanz-Effekte auftreten. Dann muss das System durch gekoppelte Differentialgleichungen für elektrische und Materie-Felder beschrieben werden. Die entsprechende NMR-Gleichung (7.32), die implizit die nichtlineare Abhängigkeit von der Anregungsfeldstärke enthalten, wurde 1946 von Ernst Bloch aufgestellt. Für die optischen Bloch-Gleichungen wird, im Gegensatz zur NMR, kein empirischer Ansatz gemacht, sondern im Folgenden eine Ableitung ausgehend von der Dichtematrix angegeben.

Wir verwenden das im Kapitel 3 in G (3.62) eingeführte Dipolmoment des Übergangs

$$\boldsymbol{M}_{jk} = q \int \psi_j^* \hat{\boldsymbol{r}} \psi_k \,\mathrm{d}\tau\,, \tag{7.35}$$

in einer durch das Kronecker Symbol δ_{jk} definierten orthonormalen Basis

$$\delta_{jk} = \int \psi_j^* \psi_k \,\mathrm{d}\tau\,, \tag{7.36}$$

wobei die $\psi_{j,k}$ Eigenfunktionen der ungestörten Schrödinger-Gleichung sind:

$$\mathcal{H}_0\, \psi_j = \hbar\omega_j\, \psi_j \quad \text{mit } j = 1,\ldots, N. \tag{7.37}$$

Allgemein ist die Wellenfunktion eine Linearkombination dieser Zustände:

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_{j=1}^{N} a_j(t)\,\psi_j(\boldsymbol{r}) \tag{7.38}$$

wobei ohne Polarisation ($\mathcal{H}=\mathcal{H}_0$) gilt

$$a_j(t) = a_j(0)\exp(-\mathrm{i}\omega_j\, t). \tag{7.39}$$

Für ein polarisiertes Atom gilt allgemein

$$\boldsymbol{p}_{\text{atom}} = e\int \psi^*\hat{\boldsymbol{r}}\,\psi\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \sum_{j,k}\rho_{jk}\boldsymbol{M}_{jk} = Tr\{\boldsymbol{M}\rho\} = \boldsymbol{P}/n_{\text{a}}, \tag{7.40}$$

wobei n_{a} die Zahl der Atome ist. Die zeitabhängigen Elemente der Dichtematrix

$$\rho_{jk} = a_j a_k^* \tag{7.41}$$

beschreiben die Lösung des gestörten Hamilton-Operators, der aus $\mathcal{H}_0$ und dem Störungspotential $\delta V = -e\,\boldsymbol{Er}$ besteht. Die Feldstärke $\boldsymbol{E}$ soll über atomare Abstände konstant sein.

Zur Berechnung der Zeitabhängigkeit der Dichtematrix setzen wir G (7.38), wobei zuvor j durch ℓ ersetzt wird, in die allgemeine Schrödinger-Gleichung

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial\mathrm{t}} = \mathcal{H}\,\psi \tag{7.42}$$

mit $\mathcal{H}=\mathcal{H}_0 - e\boldsymbol{Er}$ ein, verwenden G (7.37), j durch ℓ ersetzt, multiplizieren mit ψ_j^* und erhalten mit G (7.35) und G (7.36)

$$\frac{\partial a_j}{\partial t} = -\mathrm{i}\omega_j a_j + \frac{\mathrm{i}\boldsymbol{E}}{\hbar}\sum_{\ell=1}^{N}\boldsymbol{M}_{j\ell}a_\ell \quad \text{mit } j = 1,\ldots, N. \tag{7.43}$$

G (7.43) wird mit a_k^* multipliziert, dann wird das konjugiert Komplexe von G (7.43) gebildet, j durch k ersetzt, das Ergebnis mit a_j multipliziert und letztlich unter Beachtung von $\boldsymbol{p}_{kt}^* = \boldsymbol{p}_{kt}$ alles addiert. Es ergibt sich

$$\frac{\partial\rho_{\mathrm{i}k}}{\partial\mathrm{t}} = -\mathrm{i}\,(\omega_j-\omega_k)\rho_{jk} + \frac{\mathrm{i}\boldsymbol{E}}{\hbar}\sum_{\ell=1}^{N}\left(\boldsymbol{M}_{j\ell}\rho_{\ell k} - \boldsymbol{M}_{\ell k}\rho_{j\ell}\right), \tag{7.44}$$

wobei j, k von 1 bis N laufen, also insgesamt die unhandliche Summe von etwa N^2 Gleichungen auftritt. Das Verhältnis der Größe des zweiten Terms zum ersten Term auf der rechten Seite von G (7.44) wird mit Einführung der Übergangsfrequenz $\omega_{jk} = \omega_j - \omega_k$, die in der Größenordnung von $10^{15}\ \mathrm{s}^{-1}$ liegt, durch das Verhältnis $\boldsymbol{E}\,\boldsymbol{M}_{jk}/\hbar\omega_{jk}$ gegeben. Für $\boldsymbol{E}\,\boldsymbol{M}/\hbar$ hatten wir die Bezeichnung Rabi-Frequenz ω_{Rabi} eingeführt, wobei $1/\omega_{\text{Rabi}}$ ein Maß für die Zeit ist, in der die Energie zwischen dem Laserfeld und dem atomaren System übertragen wird.

Das Verhältnis $\omega_{\text{Rabi}}/\ \omega_{jk}$ liegt im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-7}. Trotzdem können die $\boldsymbol{E}$-Terme in G (7.44) nicht allgemein vernachlässigt werden: Auch wenn die Fourier-Analyse der Störungsterme nur sehr geringfügige Amplituden bei der Übergangsfrequenz ω_{jk} der Atome ausweist, ergibt sich ein Einfluss auf die Dichtematrix, der proportional zur Zeit ist:

$$\rho_{jk} - \rho_{jk}(0)\exp\left(-\mathrm{i}\omega_{jk}t\right) \propto \frac{\boldsymbol{E}\,\boldsymbol{M}}{\hbar} t \exp\left(-\mathrm{i}\omega_{jk}t\right). \tag{7.55}$$

Das heißt, ein kumulativer Resonanzeffekt verändert die Dichtematrix.

Diese Betrachtungen sind analog zur NMR: ω_{jk} entspricht der Larmorfrequenz $\omega_{\text{L}} = \gamma B_0$, ω_{Rabi} der Nutationsfrequenz $\omega_{\text{rf}} = \gamma B_{\text{rf}}$. Beim Übergang ins *rotierende* Koordinationssystem wirken sich zeitabhängige Effekte nur dann aus, wenn sie sich *mitdrehen*, stärker wirken sie *in* Resonanz, schwächer *außer* Resonanz.

Man kann sich bei der Betrachtung der $\boldsymbol{E}$-Terme auf die beschränken, die in Resonanz sind, und die übrigen durch einen empirisch eingeführten Relaxationsterm $-\gamma_{jk}\rho_{jk}$ beschreiben. (γ hat hier nichts mit dem gyromagnetischen Verhältnis der NMR zu tun.) Damit hat man nur noch etwa n^2 (genau: $n^2/2 + (n/2) - 1$) Gleichungen, d. h. zwei Gleichungen für ein Zwei-Niveau-System. Die Diagonalelemente γ_{jj} entsprechen irreversiblen Verlusten, während die nichtdiagonalen Elemente einen zusätzlichen Beitrag von den elastischen Stößen erfahren. Die durch γ beschriebene Dämpfung wird als homogene Verbreiterung bezeichnet, im Gegensatz zur inhomogenen Verbreiterung, siehe Kapitel 2.7.

Die Bloch-Gleichungen für Übergänge zwischen n Niveaus, die sich in Resonanz mit dem eingestrahlten Laserfeld befinden, sind also

$$\frac{\partial \rho_{jk}}{\partial t} = -\left(\gamma_{jk} + \omega_{jk}\right)\rho_{jk} + \frac{\mathrm{i}\boldsymbol{E}}{\hbar}\sum_{\ell=1}^{n}\left(\boldsymbol{M}_{jk}\rho_{\ell k} - \boldsymbol{M}_{\ell k}\rho_{j\ell}\right). \tag{7.56}$$

Mit dem Ansätzen für Feldstärke und Polarisation für die TEM_{00}-Mode

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{A}(t)\ V(\boldsymbol{r})\exp(-\mathrm{i}\omega t) + \boldsymbol{A}^*(t)\ V^*(\boldsymbol{r})\exp(\mathrm{i}\omega t)$$

und (7.57)

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{\Lambda}(t)\ V(\boldsymbol{r})\exp(-\mathrm{i}\omega t) + \boldsymbol{\Lambda}^*(t)\ V^*(\boldsymbol{r})\exp(\mathrm{i}\omega t)$$

werden die Amplitudenfunktionen $\boldsymbol{A}(t)$ und $\boldsymbol{\Lambda}(t)$ definiert, wobei ω die Laserfrequenz ist. Betrachtet man nur die Abhängigkeit von der Ausbreitungsrichtung z einer in x-Richtung polarisierten Welle im Resonator mit homogenen Medium kann man $V(x, y, z) = \exp(\mathrm{i}\omega z/\mathrm{c})$ ansetzen. Nevell and Moloney (Zitat am Ende des Kapitels) zeigen, dass man in diesem Fall für die Amplitude der Resonator-Mode aus den Maxwell-Gleichungen die Beziehung

$$\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial z} + \frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} + \frac{\kappa}{c}\boldsymbol{A} - \frac{\mathrm{i}c}{2\omega}\frac{\partial^2 \boldsymbol{A}}{\partial x^2} = \frac{\mathrm{i}\omega}{2\varepsilon_0 c}\boldsymbol{\Lambda} \tag{7.58}$$

herleiten kann. Allerdings ist hier eine Verlustterm künstlich eingefügt worden, der mit $\kappa = \dfrac{\sigma}{\varepsilon_0} + \dfrac{c}{L}\ln\dfrac{1}{\sqrt{R}}$ die wichtigsten Verluste beschreibt, die in Laserzellen auftreten.

Zur Vereinfachung der Betrachtung wird ein 2-Niveau-Gas betrachtet. Für die eindimensionale Welle ist

$$\boldsymbol{P} = n_\mathrm{a}\left(\boldsymbol{M}_{12}\rho_{12} + \boldsymbol{M}_{21}\rho_{21}\right) \tag{7.59}$$

und

$$\boldsymbol{A}(x,y,t) = A(x,y,t)\,\boldsymbol{e}_z \tag{7.60}$$

mit $\boldsymbol{e}_z$ als Einheitsvektor in der Ausbreitungsrichtung z. Der Einfachheit halber wird außerdem angenommen, dass $\boldsymbol{P}\|\boldsymbol{E}$ und $\boldsymbol{M}_{12}$ real sei, also $\boldsymbol{M}_{12} = \boldsymbol{M}_{21} = M\boldsymbol{e}_z$. Dann folgt aus G (7.57) und G (7.59)

$$n_\mathrm{a} M\rho_{12} = \Lambda(x,y,z,t)\exp\left(\frac{\mathrm{i}\omega z}{c} - \mathrm{i}\omega t\right) \tag{7.61}$$

mit Λ in Ausbreitungsrichtung. Definitionsgemäß ist $\rho_{21} = \rho^*_{12}$. Damit ergeben sich die Bloch-Gleichungen für ρ_{12} bzw. $\rho_{22} - \rho_{11}$ mit der Annahme $\gamma_{11} = \gamma_{22}$

$$\frac{\partial\rho_{12}}{\partial t} + \left(\gamma_{12} + \mathrm{i}\omega_{12}\right)\rho_{12} = \frac{\mathrm{i}EM}{\hbar}\left(\rho_{22} - \rho_{11}\right), \tag{7.62}$$

$$\frac{\partial\left(\rho_{22} - \rho_{11}\right)}{\partial t} + \gamma_{11}\left(\rho_{22} - \rho_{11}\right) = 2\frac{\mathrm{i}EM}{\hbar}\left(\rho_{12} - \rho_{12}^*\right). \tag{7.63}$$

Setzt man

$$N = n_\mathrm{a}(\rho_{22} - \rho_{11}) \tag{7.64}$$

und bezeichnet das energetisch niedrigere Niveau mit 2, ist N die Differenz der Besetzungszahlen, die für eine Inversion negativ wird. Die für einen stationären Laserbetrieb notwendige Pumprate $\gamma_{11}N_0$ wird zur rechten Seite von G (7.63) addiert. Dort wird außerdem $EM(\rho_{12} - \rho_{12}^*)$ durch $1/n_\mathrm{a}(A^*\Lambda - A\Lambda^*)$ ersetzt. Damit fallen die $\exp(\pm 2\mathrm{i}\omega t)$-Terme weg, die nicht in Resonanz sind. Als Resultat ergeben sich für den Amplitudenvektor der Feldstärke, G (7.65) = G (7.58), der Polarisation, G (7.66) aus G (7.61) und G (7.62), und die Differenz der Besetzungszahlen, G (7.67) aus G (7.63) und G (7.64), die Maxwell-Bloch-Gleichungen

$$\frac{\partial A}{\partial z} + \frac{1}{c}\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\kappa}{c}A - \frac{\mathrm{i}c}{2\omega}\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = \frac{\mathrm{i}\omega}{2\varepsilon_0 c}\Lambda, \tag{7.65}$$

$$\frac{\partial\Lambda}{\partial t} + \left(\gamma_{12} + \mathrm{i}\left(\omega_{12} - \omega\right)\right)\Lambda = \frac{\mathrm{i}p^2}{\hbar}AN, \tag{7.66}$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \gamma_{11}\left(N - N_0\right) = \frac{2\mathrm{i}}{\hbar}\left(A^*\Lambda - A\Lambda^*\right). \tag{7.67}$$

Stationäre Lösungen der Gleichungen vernachlässigen die Zeitabhängigkeit von Λ und N

$$N = \frac{N_0}{1 + \dfrac{4M^2 A^2 \gamma_{12}}{\gamma_{11}\hbar^2\left(\gamma_{12}^2 + (\omega_{12} - \omega)^2\right)}}, \tag{7.68}$$

$$\Lambda = \frac{M^2 \dfrac{N_0}{\hbar}}{\gamma_{12}^2 + (\omega_{12} - \omega)^2 + \dfrac{4M^2\gamma_{12}}{\hbar^2\gamma_{11}} A^2} \left(\omega_{12} - \omega + \mathrm{i}\gamma_{12}\right) A. \tag{7.69}$$

In Analogie zu $\boldsymbol{P} = \varepsilon_0 \chi \boldsymbol{E}$ kann $\Lambda = \varepsilon_0 \chi(\omega, A^2) A$ geschrieben werden. Es ist

$$\chi(\omega, A^2) = \chi'(\omega, |A|^2) + \mathrm{i}\chi''(\omega, A^2)$$

$$= \frac{M^2 \dfrac{N_0}{\hbar\varepsilon_0}}{\gamma_{12}^2 + (\omega_{12} - \omega)^2 + \dfrac{4p^2\gamma_{21}}{\hbar^2\gamma_{11}} A^2} \left(\omega_{12} - \omega + \mathrm{i}\gamma_{12}\right). \tag{7.70}$$

χ'' entspricht dem Absorptionssignal und N_0 muss hinreichend negativ sein (Besetzungsinversion), damit das Medium als Verstärker wirkt. Für geringe Sättigung des Mediums ist

$$\frac{4M^2}{\hbar}\frac{\gamma_{12}}{\gamma_{11}} A^2 \le \gamma_{12}^2 + (\omega_{12} - \omega)^2 \tag{7.71}$$

und χ'' entspricht einer Lorentzlinie ($1/(1 + x^2)$), während χ' bezüglich der Variablen wie $x/(1 + x^2)$ verläuft.

7.7 Literatur

Atkins, P., Physical Chemistry, 6th edition, Oxford University Press, Oxford, 1999
Demtröder, W.: Experimentalphysik 3, 2. Auflage, Springer, 2000
Demtröder, W.: Laser Spectroscopy, 3. Auflage, Springer, 2003
Meschede, D. (Ed.): Gerthsen Physik, 22. Aufl., Springer, 2003
Meschede, D., Optics, Light and Lasers, VCH, 2003, ISBN 3-527-40364-7
Newell, A.C., Moloney, J.V.: Nonlinear Optics, Addison-Wesley, 1992, 0-201-51014-6,
Pedrotti, F.L., Pedrotti, L.S.: Introduction to Optics, Prentice-Hall, 1993, 0-13-016973-0
Schrader, B. (Ed.).: Infrared and Raman Spectroscopy, VCH, 1995